UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT UND F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

79. BAND, 5. HEFT
MIT 20 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN IM OKTOBER 1948)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1948

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage: 4. und 18. XI., 2. XII.

Monatshefte für Chemie

1. Für alle mit der Zeitschrift zusammenhängenden Fragen besteht innerhalb der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse die „Kommission für die Monatshefte für Chemie".

2. Die Zeitschrift erscheint bis auf weiteres in einzeln berechneten Heften; je 5 bis 6 Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und nach den entstandenen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

3. Für die Aufnahme kommen ausschließlich Originalarbeiten in Betracht, deren Umfang 20 Seiten nicht übersteigt. Es wird empfohlen, jedem Manuskript normalen Umfanges eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Druckzeilen) beizufügen (vgl. 5.). Jede Arbeit hat eine Angabe über das Institut, aus dem sie stammt, oder die Anschrift des Verfassers zu enthalten. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur aufgenommen, wenn sie tatsächlich Richtigstellungen enthalten.

4. Der Text soll so knapp wie nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen usw. sind auf das Nötigste zu beschränken; Formeln sind möglichst raumsparend zu schreiben. In Fällen, wo ein Rückgriff auf umfangreiches Belegmaterial auf die Dauer gesichert werden soll, kann der Verfasser dieses Material — vorteilhaft in mehrfacher Ausfertigung — bei der Akademiekanzlei, Wien I/1, Universitätsplatz 2, hinterlegen; von dort kann es Interessenten zur Einsicht freigegeben oder für begrenzte Frist leihweise zur Verfügung gestellt werden. Hierüber wird in der in den Monatsheften erscheinenden gekürzten Arbeit ein Vermerk angebracht.

5. Manuskripte für die Monatshefte sind an die Schriftleitung, Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Galinovsky, Wien IX/71, Währingerstraße 38 (Tel. A 10-4-50) einzusenden. Die Schriftleitung bestätigt dem Einsender den Tag des Posteinganges. Die Herausgeber legen die von ihnen als geeignet befundenen Manuskripte in der jeweils nächsten Sitzung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse vor. Hierüber erscheint eine Mitteilung (falls laut Ziffer 3 der Text für eine kurze Zusammenfassung eingereicht wurde, unter deren Beifügung) im „Anzeiger der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse der Österreichischen Akademie der Wissenschaften", der unmittelbar nach jeder

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

79. Band / 5. Heft

Seite

Pailer, M. Zur Konstitution des Emetins. III. Mitteilung: Synthese einer Abbauverbindung 331

Seelich, F. Die Adsorption an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten I. Über die Berechnung der Adsorption aus konzentrierten Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe nach der Gibbsschen Gleichung 338

Seelich, F. Die Adsorption an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten II. Grenzflächenspannungen zwischen Wasser und Lösungen in Paraffinen. 348

Ziegler, E. und **G. Zigeuner.** Über Phenolalkohole. XI. Mitteilung: Verhalten gegenüber Diazoniumverbindungen 358

Ziegler, E. und **G. Zigeuner.** Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen. I. Mitteilung: Über Dioxydiphenylmethane 363

Zigeuner, G. und **E. Ziegler.** Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen. II. Mitteilung: Über Phenolphthalein 371

Hoffmann-Ostenhof, O. und **S. Gierer.** Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica. IX. Mitteilung: Hemmung der Aktivität kristallisierter Katalase aus Rinderleber durch Chinone und Indophenole 379

Nowotny, H. und **E. Henglein.** Ein Beitrag zur Kenntnis ternärer Phosphorlegierungen 385

Tschamler, H. und **R. Reiberger.** Über binäre flüssige Mischungen V. Molrefraktion, Molpolarisation, molekulare Oberflächenspannung und Viskosität von Mischungen aus Chlorex und verschiedenartigen Kohlenwasserstoffen 394

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Zur Konstitution des Emetins.

III. Mitteilung:

Synthese einer Abbauverbindung.

Von

M. Pailer.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 9. Dez. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dez. 1947.)

Die in der I. und II. Mitteilung[1] beschriebene, durch Abbau des Emetins auf zwei verschiedenen Wegen gewonnene Carbonylverbindung $C_{18}H_{28}O_3$ (I) (Semicarbazon Schmp. 156 bis 158°), ermöglichte die Aufstellung einer eindeutigen Formel für das N-freie Kohlenstoffskelett (II) des Naturstoffes. Zur weiteren Sicherung dieses wichtigen Ergebnisses wurde nunmehr auch die Synthese der Carbonylverbindung $C_{18}H_{28}O_3$ bzw. des Semicarbazons derselben durchgeführt.

Als Ausgangsmaterial diente γ-Methyl-n-capronsäure (III), welche nach *A. Deweal* und *A. Weckering*[2] dargestellt wurde. Die Säure wurde über das Chlorid und α-Bromsäurechlorid in den α-Brom-γ-methyl-n-capronsäureäthylester (IV) übergeführt. Daraus ließ sich durch Erhitzen mit Diäthylanilin auf 190 bis 200° HBr abspalten und der β-sek. Butyl-acrylsäureester (V) gewinnen. Durch Kondensation von Natriummalonester mit diesem ungesättigten Ester wurde der β-sek. Butyl-α-carbäthoxy-glutarsäureäthylester (VI) dargestellt. Die Tricarbonsäure, welche nach Verseifen des Esters isoliert wurde, spaltete beim Erhitzen leicht CO_2 ab und ging in die β-sek. Butyl-glutarsäure (VII)[3] über. Das

---

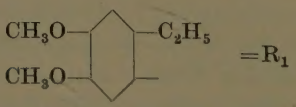
[1] I. Mitt.: *E. Späth* und *M. Pailer*, Mh. Chem. **78**, 348 (1948). — II. Mitt.: *M. Pailer*, Mh. Chem. **79**, 127 (1948).

[2] Bull. Soc. chim. Belg. **33**, 501 (1924); Chem. Zbl. **1925** I. 359.

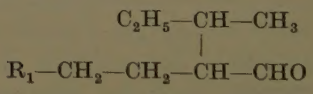
[3] Die Darstellung erfolgte ähnlich der Synthese der β-Isopropyl-glutarsäure von *P. C. Guha* und *M. S. Muthanna*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2670 (1938).

Anhydrid dieser Säure, welches durch Erhitzen mit Acetylchlorid erhalten wurde, gab bei der Umsetzung mit 1-Äthyl-3,4-dimethoxy-benzol bei Anwesenheit von $AlCl_3$ die Ketosäure VIII. Diese ließ sich durch Reduktion mit amalgamiertem Zinkstaub in Eisessig und Salzsäure in guter Ausbeute in die Säure IX überführen. Zur Darstellung des Aldehydes (I) aus der Säure IX wurde diese mit Homoveratrylamin unter Wasserabspaltung zum Amid (X) kondensiert und dieses durch Kochen mit $POCl_3$ in Toluol zur Dihydro-isochinolinverbindung (XI) ringgeschlossen. Durch längeres Behandeln mit Zinn und Salzsäure ließ sich daraus die Tetrahydroisochinolinverbindung (XII) gewinnen. Diese wurde in der üblichen Weise nach *Hofmann* abgebaut, so daß schließlich, wie beim kürzlich beschriebenen Abbau des Naturstoffes die Verbindung XIII erhalten wurde. Durch Ozonbehandlung wurde sie an der Doppelbindung gespalten und in recht guter Ausbeute der erwartete Aldehyd (I) bzw. dessen Semicarbazon vom Schmp. 156 bis 158° isoliert. Die Verbindung gab mit dem Semicarbazon vom gleichen Schmelzpunkt, das durch Abbau des Emetins auf zwei verschiedenen Wegen gewonnen worden war, im Gemisch keine Schmelzpunktsdepression. Durch die Identität dieser beiden Verbindungen wurden die bisherigen analytischen Ergebnisse bestätigt.

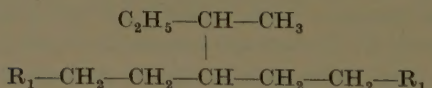
Formelübersicht.



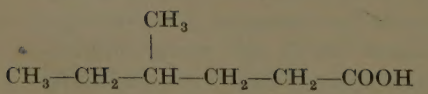
$=R_1$



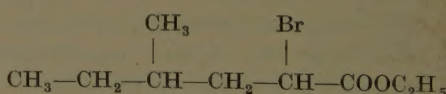
I.



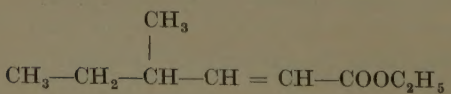
II.



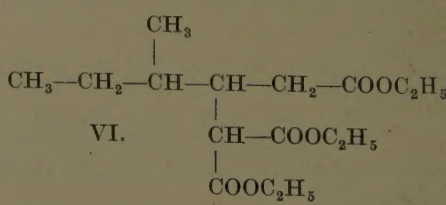
III.



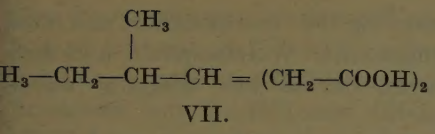
IV.



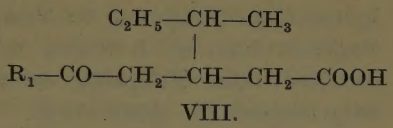
V.



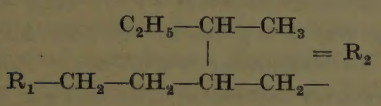
VI.



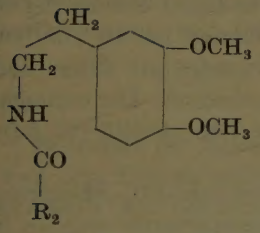
VII.



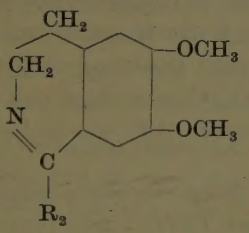
VIII.



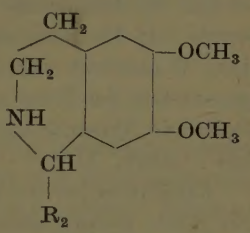
IX.



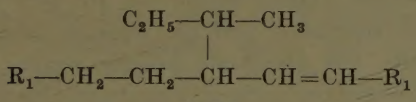
X.



XI.



XII.



XIII.

Experimenteller Teil.

Darstellung der β-sek. Butyl-glutarsäure (VII):

α-Brom-γ-methyl-n-capronsäureäthylester (IV). 14,1 g γ-Methylcapronsäure (III) wurden am Wasserbad mit 14,5 g $SOCl_2$ bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung erwärmt und hierauf das überschüssige $SOCl_2$ im Vakuum vertrieben. Nun wurde mit 17,4 g Brom versetzt und weiter erwärmt. Nach lebhafter HBr-Entwicklung war die Reaktion nach 2 Stunden beendet. Das Bromsäurechlorid wurde nicht weiter gereinigt, sondern direkt zur weiteren Darstellung des Esters verwendet. Es wurde unter guter Kühlung langsam in 10 ccm Äthylalkohol abs. eingetropft. Dann wurde eine halbe Stunde am Wasserbad erwärmt und schließlich bei 40 Torr destilliert. Nach einem größeren, tiefer übergehenden Vorlauf ging die Hauptmenge zwischen 130 bis 135° über. Ausb. 21,5 g.

β-sek. Butyl-acrylsäureäthylester (V). 160 g des α-Brom-γ-methyl-n-capronsäureäthylesters (IV) wurden zur HBr-Abspaltung mit 180 g Diäthylanilin 10 Stunden auf 190 bis 200° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in überschüssige verd. HCl gegossen und diese Lösung mehrmals ausgeäthert. Der Äther wurde mit verd. HCl und hierauf mit Wasser gewaschen und schließlich mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde zuerst im gewöhnlichen Fraktionier-

kolben unter Steigerung der Temperatur bis 190° überdestilliert und diese Fraktion dann im Kölbchen mit eingebauter Widmerspirale nochmals destilliert. Der Hauptteil, der zwischen 183 bis 185° überging, wurde aufgefangen (V). Ausb. 54 g.

β-sek. Butyl-α-carbäthoxy-glutarsäureäthylester (VI). 55 g Malonester wurden bei 0° zu einer Lösung von 8,09 g Na in 120 ccm Alkohol abs. gegeben. Der ausgeschiedene Na-Malonester wurde unter Zugabe von 54 g β-sek. Butyl-acrylsäureäthylester mit einem Glasstab gut zerdrückt, so daß ein homogener Brei entstand. Nach 36stündigem Stehen bei 0° wurde mit Eis zersetzt und der Hauptteil des Alkohols bei 10 Torr auf dem Wasserbad vertrieben. Die ölige Schicht wurde mit Äther aufgenommen, der Äther mit NaCl getrocknet und abgedampft. Der nunmehr bleibende Tricarbonsäureester (VI) wurde bei 12 Torr destilliert. Sdp. 153°. Ausb. 51 g.

Verseifung zur β-sek. Butyl-α-carboxy-glutarsäure und *CO_2-Abspaltung zur β-sek. Butyl-glutarsäure (VII).* 51 g Tricarbonsäureester wurden in 150 ccm Wasser und 300 ccm Methanol mit 55 g KOH $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde bei 10 Torr unter Zusatz von Wasser der Alkohol vertrieben und die wäßrige Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die alkalische Lösung wurde mit 20%iger HCl angesäuert und im Schacherlapparat extrahiert. Nach Verdampfen des getrockneten Äthers hinterblieb ein bald erstarrendes, dickes Öl. Die Tricarbonsäure zeigte ohne Reinigung einen Schmp. bei 130° unter Zersetzung. Sie wurde eine halbe Stunde auf 160° erhitzt, wobei lebhafte CO_2-Entwicklung zu beobachten war. Nach beendeter Gasentwicklung wurde bei 1 Torr und 150 bis 160° Luftbadtemperatur destilliert. Die Verbindung erstarrte sofort und hatte aus Äther und Petroläther umgelöst Schmp. 68 bis 70° (VII). Ausb. 28,6 g.

$C_9H_{16}O_4$ Ber. 57,43 C, 8,57 H.
Gef. 57,39 C, 8,63 H.

Darstellung der Isochinolinverbindung XII.

Anhydrid der β-sek. Butyl-glutarsäure. 3,6 g β-sek. Butyl-glutarsäure wurden mit 7 g frisch destilliertem Acetylchlorid am Rückflußkühler 1 Stunde zum leichten Sieden erhitzt. Dann wurde das Acetylchlorid bei 10 Torr vertrieben und der Rückstand bei 1 Torr destilliert. Sdp. 140 bis 150° (Luftbadtemperatur). Ausb. 3,2 g.

Kondensation des β-sek. Butyl-glutarsäureanhydrids mit 1-Äthyl-3,4-dimethoxy-benzol zur Ketosäure VIII. 3,2 g β-sek. Butyl-glutarsäureanhydrid wurden mit 7 g 1-Äthyl-3,4-dimethoxy-benzol in 7 ccm CS_2 gelöst. Die Lösung wurde unter zeitweiliger Kühlung mit Leitungswasser in kleinen Portionen mit 5 g feinst gepulvertem $AlCl_3$ versetzt. Nachdem

alles eingetragen war, wurde am Wasserbad unter Ausschluß von Feuchtigkeit so erwärmt, daß der CS_2 entweichen konnte. Nach dreistündigem Erhitzen wurde die rötlichbraune, glasig erstarrte Masse unter leichtem Erwärmen mit 2 n-HCl und $CHCl_3$ bis zur Lösung geschüttelt. Die $CHCl_3$-Lösung wurde mit viel Äther verdünnt und mit Sodalösung erschöpfend ausgeschüttelt. Die Sodalösung wurde nochmals mit Äther gewaschen und angesäuert. Die sich ölig abscheidende Ketosäure wurde mit Äther aufgenommen, dieser mit NaCl getrocknet und abgedampft. Der Rückstand ging nach einem geringen Vorlauf bei 175 bis 185° Luftbadtemperatur und 0,01 Torr über. Ausb. 3,61 g VIII.

$C_{17}H_{22}O_3(OCH_3)_2$ Ber. 18,45 OCH_3.
Gef. 19,01 OCH_3.

Reduktion der Ketosäure VIII zur Säure IX. 3,6 g Ketosäure wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 50 ccm HCl und 50 g amalgamiertem Zn-Staub am Rückflußkühler gekocht. Nach dreistündigem Erhitzen wurden im Verlauf von weiteren 10 Stunden 50 ccm HCl nachgegeben. Dann wurde ausgeäthert, der Äther gut mit Wasser gewaschen und die reduzierte Säure aus der Ätherlösung durch Schütteln mit verd. Sodalösung abgetrennt. Die Sodalösung wurde mit verd. HCl wieder angesäuert und ausgeäthert, der Äther getrocknet und abgedampft. Die reduzierte Säure wurde bei 0,01 Torr destilliert und ging bei 160 bis 170° (Luftbadtemperatur) über. Ausb. 3,1 g (IX).

$C_{19}H_{30}O_4$ Ber. 70,77 C, 9,38 H.
Gef. 70,42 C, 9,32 H.

Kondensation der Säure IX mit Homoveratrylamin zum Amid X. 3,6 g Säure IX und 3,6 g Homoveratrylamin wurden im Metallbad 3 Stunden auf 190 bis 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Äther aufgenommen und dieser mit 2 n-HCl und hierauf mit 2 n-KOH erschöpfend ausgeschüttelt. Dann wurde der getrocknete Äther abgedampft und der Rest des Lösungsmittels im Vakuum bei 10 Torr vertrieben. Ausb. 4,65 g Amid (X). Ein kleiner Teil wurde bei 0,001 Torr destilliert und ging bei 220 bis 230° Luftbadtemperatur ohne Zersetzung über.

$C_{25}H_{31}ON(OCH_3)_4$ Ber. 25,57 OCH_3.
Gef. 25,94 OCH_3.

Ringschluß zur Dihydroisochinolinverbindung XI. 4,65 g Amid wurden in 40 ccm Toluol abs. gelöst und mit 17 ccm $POCl_3$ 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig mit Wasser zersetzt, dann 2 n-HCl zugegeben und mit $CHCl_3$ gut ausgeschüttelt. Die saure Lösung wurde dann stark alkalisch gemacht und wieder mit Chloroform ausgeschüttelt. Das mit NaCl getrocknete $CHCl_3$ wurde abgedampft und der Rückstand bei 10 Torr im Wasserbad vom restlichen Lösungsmittel

befreit. Die Verbindung (XI) wurde bei 0,01 Torr und 190 bis 200° (Luftbadtemperatur) destilliert. Ausb. 4,2 g.

Reduktion zur Tetrahydroisochinolinverbindung XII. 4 g der ungesättigten Isochinolinbase (XI) wurden in 150 ccm 12%iger HCl gelöst und mit 10 g gefälltem Zinn reduziert. Es wurde 12 Stunden am Wasserbad erhitzt, dann neuerdings 20 g Zinn und 25 ccm konz. HCl zugegeben und 24 Stunden weitererhitzt. Die wäßrige Lösung wurde abgegossen und der Zinnrückstand mit viel heißem Wasser nachgewaschen. Die vereinigten wäßrigen Lösungen wurden dann auf 1500 ccm gebracht und zur Fällung des Zinns H_2S eingeleitet. Vom ausgefallenen Zinnsulfid wurde abfiltriert und die klare Lösung auf 300 ccm eingeengt. Sie wurde alkalisch gemacht und mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt. Der Rest an nicht verbrauchtem Zinn wurde am Wasserbad dreimal mit Methanol behandelt, das Methanol im Vakuum vertrieben und der Rückstand mit Sodalösung und $CHCl_3$ geschüttelt. Die $CHCl_3$-Lösung wurde mit der bei der ersten Ausschüttelung erhaltenen vereinigt, mit NaCl getrocknet und eingedampft. Der Abdampfrückstand wurde bei 0,01 Torr und 200 bis 220° Luftbadtemperatur destilliert. Ausb. 2,65 g (XII).

$C_{29}H_{43}O_4N$ Ber. 2,99 N.
Gef. 2.77 N.

Hofmannscher Abbau der Isochinolinbase XII.

Erste Abbaustufe. 2,64 g hydrierte Base wurden in 30 ccm Methanol gelöst und mit 6 g Jodmethyl über Nacht bei 15° umgesetzt. Dann wurde mit 3 ccm einer Lösung, welche 4 g Na, gelöst in 100 ccm Methanol, enthielt, versetzt und bis zur neutralen Reaktion stehen gelassen. Nun wurde noch 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht und schließlich das überschüssige Jodmethyl und etwas Methanol abgedampft. Die restliche Lösung wurde bis zur Trübung mit Wasser versetzt und mit Silberoxyd (aus 3 g $AgNO_3$) kräftig geschüttelt. Nach 1 Stunde wurde filtriert, bei 10 Torr das Lösungsmittel vertrieben und der Rückstand 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Durch Schütteln mit Wasser und Äther wurde alles gelöst und die wäßrige Lösung nach Zusatz von 3 g KOH nochmals eingedampft. Die Aufarbeitung erfolgte wie früher. Das Eindampfen der wäßrigen Lösung wurde dreimal wiederholt. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit verd. HCl ausgeschüttelt. Diese wurde dann alkalisch gemacht und wieder extrahiert.

Die Methinbase (1,8 g) wurde in 40 ccm 50%iger Essigsäure mit O, 1g Pd als Katalysator hydriert. Verbr. 87 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm), ber. 94,5 ccm. Nach Zusatz von verdünnter Lauge wurde die Base in Freiheit gesetzt und durch Ausschütteln mit Äther wieder abgetrennt.

Zweite Abbaustufe. 1,8 g hydrierte Base wurden in 15 ccm Benzol abs. mit 4 g CH_3J im Einschlußrohr 2 Stunden im Wasserbad erwärmt. Benzol und überschüssiges CH_3J wurden im Vakuum völlig vertrieben. Der Rückstand wurde in 50%igem Methanol gelöst und die Lösung mit Silberoxyd (hergest. aus 2,5 g $AgNO_3$) 1 Stunde gut geschüttelt. Die Silberverbindungen wurden abfiltriert, die Lösung mit 3 g KOH eingedampft und der Rückstand eine halbe Stunde im Wasserbad erhitzt. Die weitere Verarbeitung des Abdampfrückstandes erfolgte wie bei der ersten Abbaustufe. Die vereinigten Ätherlösungen wurden zur Abtrennung der basischen Bestandteile mit verd. HCl ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Die so gewonnene Verbindung mit einer Doppelbindung (XIII) ließ sich bei 0,01 Torr und 180 bis 190° Luftbadtemperatur destillieren. Ausb. 1,22 g.

Ozonspaltung der ungesättigten Abbauverbindung XIII. 1,12 g der Verbindung XIII wurden in 10 ccm Chloräthyl gelöst und durch diese Lösung 22 Min. bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 120 ccm/min ein Sauerstoffstrom mit 4,5% Ozon durchgeleitet. Das Chloräthyl wurde bei ungefähr 20° im Vakuum vertrieben und das Ozonid durch Kochen mit ungefähr 200 ccm Wasser zersetzt. Die Spaltprodukte wurden mit Äther aufgenommen und dieser dann mit 5%iger Sodalösung und hierauf mit *n*-KOH erschöpfend ausgeschüttelt. Der Äther wurde mit NaCl getrocknet und abgedampft. Die zurückbleibende ölige Verbindung wurde bei 0,01 Torr zuerst bis 170° übergetrieben und das Destillat bei zwei weiteren Destillationen fraktioniert. So wurde eine Fraktion erhalten, die bei 110°, und eine zweite, die von 110 bis 130° überging. Von der höheren Fraktion, die den gesuchten Aldehyd (I) darstellt, wurden 0,31 g erhalten. Das daraus hergestellte Semicarbazon hatte, aus Methanol und Wasser und hierauf aus Äther und Petroläther umgelöst, den Schmp. 156 bis 158°.

$C_{19}H_{31}O_3N_3$ Ber. 65,30 C. 8,94 H.
Gef. 65,00 C. 8,87 H.

Im Gemisch mit dem auf zwei verschiedenen Wegen durch Abbau des Emetins erhaltenen Semicarbazon derselben Zusammensetzung vom Schmp. 156 bis 158°, gab diese synthetische Verbindung keine Schmelzpunktsdepression.

Die niedere Fraktion (0,21 g) gab erwartungsgemäß das dem 2-Äthyl-4,5-dimethoxy-benzaldehyd entsprechende Semicarbazon vom Schmp. 201 bis 203°.

Die Sodalösung wurde angesäuert und daraus durch Ausschütteln mit Äther 0,05 g 2-Äthyl-4,5-dimethoxy-benzoesäure gewonnen.

Aus der alkalischen Lösung ließ sich, ähnlich wie bei der Spaltung des Naturstoffabbauproduktes 1-Oxy-2-äthyl-4,5-dimethoxy-benzol isolieren.

Die Adsorption an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten I.

Über die Berechnung der Adsorption aus konzentrierten Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe nach der *Gibbs*schen Gleichung.

Von

F. Seelich.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie Berlin-Dahlem und dem Medizinisch-Chemischen Institut der Universität Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Dez. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jän. 1948.)

Die so zahlreichen Arbeiten der letzten Jahre über das Verhalten wasserunlöslicher oberflächenaktiver Stoffe an der Wasseroberfläche bzw. über die Eigenschaften und molekulare Struktur derartiger Oberflächenfilme, zeigen am besten das Allgemeininteresse, welches diesem Forschungsgebiet zukommt. Dennoch handelt es sich hierbei um einen Sonderfall der Filmbildung, dem weniger praktische Bedeutung zukommt, als der Adsorption und Filmbildung an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten, oder an der Grenzfläche einer Flüssigkeit gegen eine feste Phase.

Die Benachteiligung der Systeme flüssig/flüssig und flüssig/fest ist zweifellos darin begründet, daß sie einer Untersuchung viel größere experimentelle Schwierigkeiten entgegensetzen; dies gilt besonders für das System flüssig-fest, für welches eine befriedigende Methode zur Messung der freien Grenzflächenenergie noch nicht existiert. Dagegen läßt sich die Grenzflächenspannung an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten ohne Schwierigkeit messen. Eine direkte Bestimmung des Spreitungsdruckes und der molekularen Flächenbeanspruchung der filmbildenden Moleküle, wie sie bei wasserunlöslichen Stoffen an der Wasseroberfläche gegen Gas leicht durchführbar ist, kann jedoch an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten nur in den seltensten Fällen erfolgen, da die meisten grenzflächenaktiven Stoffe mindestens in einer der beiden Phasen so weit löslich sind, daß die adsorbierten Moleküle bei Ein-

wirkung eines seitlichen Druckes auf die Adsorptionsschicht die Grenzfläche verlassen. Man ist daher darauf angewiesen, die adsorbierte Menge und die Flächenbeanspruchung der Moleküle in der Grenzschicht aus der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung zu berechnen. Daß eine derartige Berechnung unter Umständen auch für das Gebiet hoher und höchster Konzentrationen möglich und praktisch durchführbar ist, soll in dieser Arbeit gezeigt werden.

Die Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen dem Innern der Lösung und der Phasengrenze ist entsprechend der bekannten *Gibbs*schen Gleichung[1] mit der Änderung der Grenzflächenspannung verknüpft. Die übliche Form dieser Gleichung für den Fall verdünnter idealer Lösungen ist folgende:

$$a = -\frac{c}{R\,T}\cdot\frac{d\sigma}{dc} \quad \text{bzw.} \quad a = -\frac{1}{R\,T}\cdot\frac{d\sigma}{d\ln c}.$$

a = adsorbierte Menge in mol/qcm,
σ = Grenzflächenspannung in Dyn/cm,
c = molare Konzentration des aktiven Stoffes in der Lösung,
R = Gaskonstante $8{,}315 \cdot 10^7$ Erg,
T = absolute Temperatur.

Für den Fall nicht idealer, konzentrierter Lösungen ist an Stelle der Konzentration der Molenbruch γ_s des gelösten Stoffes, multipliziert mit dem Aktivitätskoeffizienten f_s einzusetzen:

$$a = -\frac{\gamma_s \cdot f_s}{R\,T}\cdot\frac{d\sigma}{d(\gamma_s \cdot f_s)}. \tag{1a}$$

Die Größe a der Gleichung (1) wird im allgemeinen mit „Oberflächenüberschuß" bezeichnet. Diese Bezeichnung war der Anlaß häufiger Mißverständnisse, da man im üblichen Sprachgebrauch und ohne Bezugnahme auf den Wert a der *Gibbs*schen Gleichung unter „Oberflächenüberschuß" jene Stoffmenge versteht, die die Mengendifferenz des betreffenden Stoffes in zwei gleich großen Volumbereichen desselben Stoffgemisches darstellt, unter der Annahme, daß nur eines dieser beiden Volumina die adsorbierende Oberfläche besitzt Der Wert a der *Gibbs*schen Gleichung entspricht jedoch nur bei verdünnten Lösungen annähernd dieser Definition, was an späterer Stelle dargelegt werden wird. Vor der Besprechung der *Gibbs*schen Gedankengänge erscheint es zweckmäßig, die physikalischen Gegebenheiten der Adsorption und deren mathematische Formulierung an Hand einiger möglicher Experimente zu erörtern.

Gegeben sei flüssiges Quecksilber (Phase 1), das an eine Gasphase, z. B. HCl (Phase 2), grenzt. Im Gleichgewichtszustand ist die Queck-

[1] *Gibbs*, „Thermodynamische Studien" S. 277.

silberoberfläche mit HCl-Molekülen adsorptiv beladen. Die erhöhte Oberflächenkonzentration der HCl-Moleküle kann dann experimentell erfaßt werden, wenn man den Flächeninhalt der Phasengrenze ändert, z. B. die Grenzfläche vergrößert. Geschieht dies unter Konstanthaltung von Temperatur und Gesamtvolumen, dann sinkt der Druck bzw. das chemische Potential des Chlorwasserstoffs unter den vorgegebenen Anfangswert. Zur Aufrechterhaltung der ursprünglich gegebenen Werte der Intensitätsvariablen bei konstantem Volumen müssen weitere HCl-Moleküle dem System zugeführt werden. Als adsorbierte Menge an HCl wird üblicherweise diejenige Menge HCl bezeichnet, die bei gegebenem Gesamtvolumen und Quecksilbermenge dem System zugeführt werden muß, um die Intensitätsvariablen (Temperatur und Druck) konstant zu halten.

Mathematisch werden diese Bedingungen durch folgende Definitionsgleichung wiedergegeben:

$$a_2 = \left(\frac{\partial n_2}{\partial O}\right)_{n_1,\ V,\ \text{Int. var.}} \tag{2}$$

a_2 = adsorbierte Menge des Stoffes 2 an der Grenzfläche,
n_1, n_2 = Molzahl des Stoffes 1 bzw. 2,
O = Flächeninhalt der Phasengrenze,
V = Gesamtvolumen.

Auf ganz analoge Weise läßt sich die Adsorption bei verdünnten Lösungen praktisch nicht flüchtiger Stoffe berechnen, z. B. die der Benzoesäure in Wasser, an der Grenzfläche gegen die Dampfphase. Als adsorbierte Menge Benzoesäure wird dann diejenige bezeichnet, die bei Vergrößerung der Grenzfläche der Lösung zugegeben werden muß, um bei Konstanz des Gesamtvolumens und der Menge an Lösungsmittel, die Intensitätsvariablen auf dem Ausgangswert zu halten.

Daß die Forderung auf Konstanz der Lösungsmittelmenge nicht von vornherein als erfüllt betrachtet werden darf, läßt sich am besten bei der Adsorption aus Mischungen zweier Stoffe an der Grenzfläche gegen eine solche zweite (feste oder flüssige) Phase zeigen, in der die betreffenden Stoffe praktisch unlöslich sind. Als Beispiel wählen wir das System: Hexan, Capronsäure, Quecksilber. Es sollen sich a ccm Quecksilber am Boden eines rechtwinkligen Gefäßes von $2\,a$ ccm Inhalt befinden, dessen quadratische Grundfläche a qcm und dessen Höhe $2\,a$ cm beträgt (siehe Abb. 1). Im Raum über dem Quecksilber soll sich eine Mischung von Heptan (1) und Capronsäure (2) befinden, in dem Mischungsverhältnis $n_1 = n_2$ bzw. $\gamma_1 = \gamma_2 = 0{,}5$.

n_1 = Molzahl des Stoffes 1 (Heptan),
n_2 = Molzahl des Stoffes 2 (Capronsäure),
γ_1, γ_2 = Molenbrüche der Stoffe 1 und 2.

Als Adsorptionsfläche wird die Phasengrenze Quecksilber/organische Lösung betrachtet und angenommen, daß sie eine ebene Fläche von a qcm bildet. In einem derartigen System wird bei dem betreffenden Konzentrationsverhältnis fast ausschließlich nur Capronsäure an der Phasengrenze vorhanden sein. Kippt man nun das Gefäß um 90° (siehe Abb. 1), so erfolgt eine Vergrößerung der Grenzfläche von a auf $2\,a$ qcm und es wird zusätzlich Capronsäure aus der Lösung an der Phasengrenze angereichert. Nach der früher angeführten Definition ist die adsorbierte Menge Capronsäure diejenige, die bei Vergrößerung der Grenzfläche von a auf $2\,a$ qcm der Lösung zugeführt werden muß, um, bei Konstanthaltung des Gesamtvolumens, der Temperatur und der Menge an Hexan in der Lösung, die Konzentration bzw. das chemische Potential der Capronsäure auf den Ausgangswert zu bringen. An Stelle der Konzentrationsänderung der Lösung kann die Änderung der Grenzflächenspannung gemessen und daraus die adsorbierte Menge berechnet werden, nach der Beziehung:

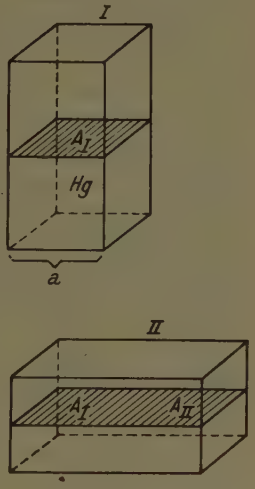


Abb. 1.

$$a_2 = \left(\frac{\partial n_2}{\partial O}\right)_{n_1\ V,\ \text{Intensitätsvariable}} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2}\right)_T, \qquad (3)$$

μ_1 und μ_2: die chemischen Potentiale der Stoffe 1 und 2.

Es ist aber auch grundsätzlich möglich, auf analoge Weise die Menge an adsorbiertem Heptan zu berechnen:

$$a_1 = \left(\frac{\partial n_1}{\partial O}\right)_{n_2\ V,\ \text{Intensitätsvariable}} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_1}\right)_T. \qquad (4)$$

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Gleichung ist wieder die Konstanthaltung der Menge der anderen Komponente in der Mischungsphase, d. h., im ersten Falle wird die Menge an adsorbiertem Heptan gleich Null gesetzt und im zweiten Falle die Menge an adsorbierter Capronsäure. Damit ist aber gesagt, daß die beiden Gleichungen (3) und (4) den physikalischen Gegebenheiten unseres Beispieles nicht gerecht werden, denn bei Vergrößerung oder Verkleinerung der Grenzfläche ändern sich gleichzeitig die Konzentrationen beider Komponenten in der Lösung: die Adsorption einer Komponente ist nur unter negativer Adsorption, d. h. Verdrängung, der anderen Komponente aus dem Adsorptionsraum, möglich.

Man kann sich dies am besten auf die Weise klarmachen, daß man den Übergang vom Zustand I zum Zustand II der Abb. 1 gedanklich in zwei zeitlich getrennte Phasen zerlegt: in die Neubildung des Adsorptionsraumes

$A\Pi$ und in die sekundär erfolgende Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen Grenzfläche und Lösung. In dem Adsorptionsraum an der neugebildeten Phasengrenze befinden sich primär die Moleküle der Stoffe 1 und 2 im Mengenverhältnis ihrer Molzahlen n_1 und n_2 in der Mischungsphase. Eine zusätzliche Anreicherung des Stoffes 2 an der Phasengrenze ist nur unter Verdrängung der dort vorhandenen Moleküle des Stoffes 1 möglich; diese Moleküle werden negativ adsorbiert, d. h. es erfolgt eine Konzentrationserhöhung der Lösung an Stoff 1.

Die Definition der adsorbierten Menge im Sinne der Gleichungen (3) und (4) hat außerdem den Nachteil, daß der physikalische Sinn der Werte a_1 und a_2 nicht ohne weiteres erkennbar ist; wir werden an späterer Stelle versuchen, den Sinn dieser Werte an Hand der *Gibbs*schen Gedankengänge klarzulegen.

Um den physikalischen Gegebenheiten für die Adsorption aus Mischungen zweier Flüssigkeiten gerecht zu werden, müssen die Konzentrationsänderungen beider Komponenten berücksichtigt werden. Für das gegenseitige Verhältnis der adsorbierten Stoffmenge zu der „verdrängten" gilt dann, bei gleichem partiellen Molvolumen der Stoffe 1 und 2 in der Lösung:

$$\partial n_2 = -\partial n_1 \tag{5}$$

oder

$$\partial n_1 + \partial n_2 = 0. \tag{6}$$

Der positiven Adsorption des Stoffes 2 entspricht die negative des Stoffes 1, während die Summe der Molzahlen an 1 und 2 in der Mischungsphase konstant bleibt. Man gelangt so zu folgender Definition der adsorbierten Menge:

Die adsorbierte Menge an Stoff 2 ist diejenige Menge Stoff 2, die zuzuführen ist, wenn die Oberfläche um 1 qcm vergrößert wird und hierbei das Gesamtvolumen, ferner die Summe der Molzahlen an 1 und 2, sowie die Intensitätsvariablen konstant gehalten werden sollen. Die dieser Definition entsprechenden Adsorptionsgrößen werden in nachfolgendem mit $a_1^{(N)}$ und $a_2^{(N)}$ bezeichnet.

Für die mathematische Formulierung der Größen $a_1^{(N)}$ und $a_2^{(N)}$ nach Art der Gleichungen (3) und (4) wählt man am besten die *Duhem-Margules*sche Gleichung:

$$\gamma_1 \cdot d\mu_1 + \gamma_2 \cdot d\mu_2 = 0, \tag{7}$$

hieraus folgt:

$$d\mu_2 = -\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot d\mu_1. \tag{8}$$

Durch Einsetzen dieses Wertes in die Gleichung (4) erhält man die gegenseitige Beziehung der Werte a_1 und a_2:

$$a_2 = \frac{d\sigma}{d\mu_2} = -\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cdot \frac{d\sigma}{d\mu_1} = -\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cdot a_1. \tag{9}$$

Durch Kombinierung der Gleichungen (3) und (4) mit den Gleichungen (5) und (9) erhält man weiter:

$$dO = \frac{dn_1}{a_1} + \frac{dn_2}{a_2} = \frac{dn_1}{a_1} + \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \cdot \frac{dn_1}{a_1}. \tag{10}$$

Daraus folgt durch Umformung unter Berücksichtigung von (3):

$$\left(\frac{\partial n_1}{\partial O}\right)_{(n_1+n_2),\ V,\ \text{Intensitätsvariable}} = \frac{a_1}{1+\frac{\gamma_1}{\gamma_2}} = \gamma_2 \cdot a_1 = \gamma_2 \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_1} = a_1^{(N)} \tag{11}$$

Für die adsorbierte Menge an Stoff 2 gilt dann ganz entsprechend

$$\left(\frac{\partial n_2}{\partial O}\right)_{(n_1+n_2),\ V,\ \text{Intensitätsvariable}} = \gamma_1 \cdot a_2 = \gamma_1 \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2} = a_2^{(N)}. \tag{12}$$

Aus diesen Gleichungen ist zu entnehmen, daß die Größen $a_1^{(N)}$ und $a_2^{(N)}$, im Gebiet der hohen Konzentrationen dieser Stoffe in der Mischungsphase, mit Annäherung an den Grenzwert $\gamma_1 = 1$, bzw. $\gamma_2 = 1$ (für die Adsorption des Stoffes 2) sich dem Werte Null nähern. Damit entsprechen diese Größen dem früher definierten Begriff des „Oberflächenüberschusses". Da die Werte a_1 und a_2 der *Gibbs*schen Gleichung bzw. der Gleichungen (3) und (4) unter diesen Bedingungen *nicht gegen Null gehen*, erscheint die für diese Werte übliche Bezeichnung „Oberflächenüberschuß" wenig glücklich gewählt. Tatsächlich war auch dieses Wort, wie schon erwähnt, der Grund für zahlreiche Mißverständnisse.

Die Gleichungen (11) und (12) beziehen sich lediglich auf Systeme mit gleichem partiellen Molvolumen der beiden Komponenten. Erfüllt man nämlich die Forderung $dn_2 = -dn_1$ bei ungleichem partiellen Molvolumen, so heißt das, daß durch die an der Phasengrenze sich anreichernden Moleküle des Stoffes 2 dieselbe Zahl der Moleküle des Stoffes 1 verdrängt wird, obwohl die Raumbeanspruchung der beiden Molekülarten verschieden ist. Die Gesamtzahl der Moleküle bleibt zwar konstant, es ändert sich aber zwangsläufig entweder das Gesamtvolumen oder die Intensitätsvariablen.

Damit das Gesamtvolumen und die Intensitätsvariablen konstant bleiben, ist an Stelle der Gleichung (5) und (6)

$$\partial n_2 \cdot v_2 = -\partial n_1 \cdot v_1 \tag{13}$$

und

$$\partial n_1 v_1 + \partial n_2 v_2 = 0. \tag{14}$$

zu setzen. Durch Umformung folgt aus Gleichung (13):

$$\partial n_2 = -\frac{v_1}{v_2} \cdot \partial n_1. \tag{15}$$

Aus den Gleichungen (3) und (4) folgt weiter, nach Einsetzen von Gleichung (9) und (15):

$$dO = \frac{dn_1}{a_1} + \frac{dn_2}{a_2} = \frac{dn_1}{a_1} + \frac{\gamma_1 v_1}{\gamma_2 v_2} \cdot \frac{dn_1}{a_1}. \tag{16}$$

Man erhält dann als Definition der adsorbierten Menge an Stoff 1, unter der Nebenbedingung (13):

$$\left(\frac{\partial n_1}{\partial O}\right)_{V,\text{ Intensitätsvariable}} = \frac{a_1}{1 + \frac{\gamma_1 v_1}{\gamma_2 \cdot v_2}} = \frac{\gamma_2 v_2}{\gamma_1 v_1 + \gamma_2 v_2} \cdot a_1 =$$

$$= \frac{\gamma_2 v_2}{\gamma_1 v_1 + \gamma_2 v_2} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_1} = a_1^{(V)}, \tag{17}$$

und für den Stoff 2:

$$\left(\frac{\partial n_2}{\partial O}\right)_{V,\text{ Intensitätsvariable}} = \frac{a_2}{1 + \frac{\gamma_2 v_2}{\gamma_1 v_1}} = \frac{\gamma_1 v_1}{\gamma_1 v_1 + \gamma_2 v_2} \cdot a_2 =$$

$$= \frac{\gamma_1 v_1}{\gamma_1 v_1 + \gamma_2 v_2} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2} = a_2^{(V)}. \tag{18}$$

Die Größen $a_1^{(V)}$ und $a_2^{(V)}$ entsprechen demnach jenen Stoffmengen, die einem System bei Vergrößerung der Oberfläche um 1 qcm zugeführt werden müssen, wenn die Intensitätsvariablen konstant bleiben sollen und die Mengenänderungen an Stoff 1 und an Stoff 2 so aufeinander abgestimmt sind, daß keine Änderung des Gesamtvolumenseintritt.

Obwohl die Gleichungen (17) und (18) dem physikalischen Begriff der Adsorption wesentlich näherkommen wie die übliche *Gibbs*sche Gleichung (1), so beschränkt sich deren Gültigkeit streng genommen nur auf jene Fälle, bei denen die Dichteänderungen an der Phasengrenze vernachlässigt werden können.

Wir haben bereits an früherer Stelle darauf aufmerksam gemacht, daß sich die Werte $a_1^{(N)}$ und $a_2^{(N)}$ mit Annäherung an die Molenbruchwerte $\gamma_1 = 1$ bzw. $\gamma_2 = 1$ dem Werte Null nähern, wie ja auch ein (positiver oder negativer) „Oberflächenüberschuß" verschwinden muß, wenn man die Konzentration γ_1 bzw. $\gamma_2 = 1$ des reinen Stoffes herankommt. Dieselbe Beziehung gilt naturgemäß auch für die Werte $a_1^{(V)}$ und $a_2^{(V)}$. (Bei dem System: reine Capronsäure/Quecksilber kann höchstens auf Grund einer eventuellen höheren Dichte an der Phasengrenze von einem „Oberflächenüberschuß" gesprochen werden.) Im folgenden soll nun untersucht werden, welchem Grenzwert sich die Werte a_1 und a_2 der *Gibbs*schen Gleichung bei steigender Konzentration des grenzflächenaktiven adsorbierenden Stoffes nähern und welcher physikalische Sinn diesen Werten zukommt.

Betrachtet wird wieder ein System zweier Phasen in thermodynamischem Gleichgewicht, welche durch eine ebene Grenzfläche getrennt werden. Weiter wird angenommen, daß die beiden Phasen homogen sind, außer in unmittelbarer Nachbarschaft der Grenzfläche. In Analogie zu den *Gibbs*schen Gedankengängen[2] betrachten wir nun eine zylindrische

[2] Siehe auch *E. A. Guggenheim* u. *N. K. Adam*, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 218 (1933).

Säule mit dem Querschnitt 1, welche in normaler Lage zu der Phasengrenze diese durchschneidet und mit den beiden Basisflächen in das Gebiet der homogenen Phasen hineinreicht (siehe Abb. 2).

F_A und F_B = die in den Phasen A und B gelegenen Basisflächen des Zylinders,

d = Abstand dieser Basisflächen = Länge der Zylinderachse,

S = Trennungsschicht der beiden Phasen (physikalische Phasengrenze).

Es soll nun ein analoges hypothetisches System angenommen werden, in dem die Grenzfläche S', zum Unterschied von der physikalischen Phasengrenze S, eine scharfe Trennungsfläche der beiden Phasen A und B darstellt, in dem Sinne, daß diese Phasen bis zur Trennungsfläche homogen bleiben. Unter dieser Voraussetzung ist die Molzahl eines in Lösung befindlichen Stoffes i im Raumbereich des Zylinders gleich:

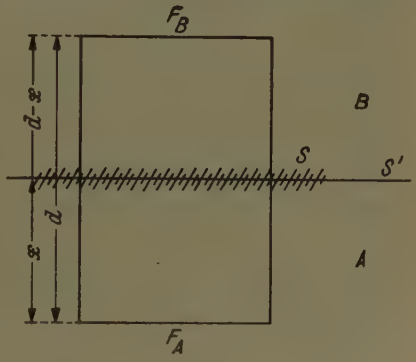


Abb. 2.

$$x\, c_i^A + (d - x)\, c_i^B, \qquad (19)$$

wobei c_i^A und c_i^B die Zahl der Mole pro Volumeinheit im homogenen Teil der beiden Phasen A und B bedeuten soll. Im Gegensatz zu diesem hypothetischen System ist in einem realen die Zahl der im Zylindervolumen enthaltenen Mole jeder Stoffart i gegeben durch:

$$x\, c_i^A + (d - x)\, c_i^B + a_i, \qquad (20)$$

wobei die positive oder negative Größe a_i die adsorbierte Menge an Stoff i darstellt.

Bei Verlagerung der Grenzfläche S' im hypothetischen Bezugssystem um die Strecke dx ändert sich aber die Größe der einzelnen a_i-Werte um da_i entsprechend der Gleichung:

$$d\, a_i = d\, x\, (c_i^B - c_i^A) \qquad (21)$$

so daß eine Festlegung der Größe a_i erst dann möglich ist, wenn die genaue Lage der Trennungsfläche S' vorher festgelegt wurde (die Größe $\Sigma a_i\, d\, \mu\, i$ bleibt auch bei Verlagerung von S' konstant).

Die *Gibbs*sche Gleichung (1) bezieht sich nun auf eine solche Lage der Trennungsfläche S' bei der die Größe a_i — für die Bezugskomponente 1 — gleich Null ist.

Der physikalische Sinn des Wertes a_i wird dann klarer, wenn man ein System wählt, in dem c_i^B vernachlässigt werden kann, wie es dann

der Fall ist, wenn die Phase B ein Gas ist oder eine Flüssigkeit, in welcher die Konzentration des Stoffes i gegenüber dessen Konzentration in der Phase A vernachlässigt werden kann. In diesem Fall kann man an Stelle des Konzentrationswertes (20) den Wert $x_i \cdot c_i + a_i$ setzen, durch den die Molzahl eines Stoffes i im Volumen des Zylinders mit den Schnittflächen F_A und S' gegeben ist. Da, wie angenommen, im hypothetischen Bezugssystem die Phase A bis zur Fläche S' homogen ist, anderseits die genaue Lage dieser Grenzfläche erst festgelegt werden muß, so entspricht das Bezugssystem in diesem vereinfachten Falle einem Volumbereich im Innern der Phase A, dessen genaue Größe von der Lage der Fläche S' abhängt. Man vergleicht also zwei Volumina: das Volumen V des Zylinders mit der physikalischen Grenzfläche wird auf das Volumen V' eines im Innern gelegenen Zylinders bezogen und der Wert a_i als Differenz der Molzahl n_i in diesen beiden Raumgrößen definiert.

Wie bereits erwähnt, bezieht sich die übliche Form der *Gibbs*schen Gleichung auf eine solche Lage der Trennungsfläche S', daß der „Oberflächenüberschuß" bzw. der Wert a für eine Bezugskomponente (Komponente 1) gleich Null ist. Übersetzt man diese Bedingung in den anschaulicheren Vergleich zweier Volumbereiche, so ergibt sich die folgende Definition für den Wert a_i: Ein Volumbereich V mit der Grenzfläche von 1 qcm enthält a Mole eines Stoffes i mehr als ein Volumbereich V' im Innern der Lösung, welches so groß ist, daß es die gleiche Molzahl der Komponente 1 enthält.

Es sollen nun die physikalischen Folgerungen aus dieser Definition der Größe a_i an einigen einfachen Beispielen erläutert werden.

Voraussetzung: die Phase A besteht aus den Molekülen 1 und 2, die in der Phase B unlöslich sind.

Fall 1: Die Grenzfläche enthält nur sehr wenige Moleküle der Molekülart 2 mehr, als der normalen Verteilung entspricht. In diesem Falle ist — da ja die Konzentration der Moleküle 1 in der Grenzschicht durch die Adsorption der wenigen Moleküle 2 nicht wesentlich verringert wird, das Volumen V' des Zylinders mit der theoretischen Begrenzung S' praktisch gleich groß, wie das Volumen V des Zylinders mit der physikalischen Grenzfläche. Oder, anders ausgedrückt: die Lage der Trennungsfläche S' des hypothetischen Systems deckt sich annähernd mit der Grenzfläche gegen die Phase B.

Fall 2: Die physikalische Grenzfläche ist praktisch voll besetzt mit Molekülen der Komponente 2 bzw. die Molzahl der Moleküle 1 in der Grenzschicht ist nahe Null und kann vernachlässigt werden. In diesem Falle muß V' um die Adsorptionsschicht kleiner sein, um der Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichung (1) zu entsprechen, d. h., damit das Vergleichsvolumen gleich viele Moleküle der Komponente 1 enthält. Anders ausgedrückt: die theoretische Trennungsfläche S' der beiden Phasen befindet sich unterhalb der Adsorptionsschicht an der

Grenze der letzteren gegen die Mischungsphase A. Dies besagt aber, daß bei Bildung einer gesättigten Adsorptionsschicht, die praktisch nur aus Molekülen der adsorbierenden Komponente 2 besteht und unter der Voraussetzung, daß die Konzentration der letzteren in der Mischungsphase gering ist, der Wert a_2 der Gleichung (1) praktisch die tatsächliche Menge des Stoffes 2 im Adsorptionsraum darstellt und nicht, wie die Werte $a_2^{(N)}$ und $a_2^{(V)}$ der Gleichung (12) und (18), bei Annäherung des Molenbruches γ_2 an den Wert 1 dem Wert Null zustrebt.

Fall 3: In solchen Fällen, wo die Phasengrenze trotz positiver Adsorption der Komponente 2 auch noch merkliche Mengen Moleküle des Stoffes 1 enthält, muß das Vergleichsvolumen V' kleiner sein als V, jedoch größer als $(V - V_G)$, wenn V_G das Volumen der Grenzschicht bedeutet. V' muß dann um einen solchen Volumbetrag V_z größer sein als $(V - V_G)$, in dem beim Mischungsverhältnis der Lösung ebenso viele Moleküle des Stoffes 1 enthalten sind, als in der Grenzschicht.

In diesem Falle entspricht die Größe a_2 nicht genau der tatsächlich in der Grenzschicht vorhandenen Menge des Stoffes 2, sondern ist kleiner — um die Zahl jener Moleküle der Komponente 2, die in V_z vorhanden sind. Die Abweichung ist *dann* sehr gering, wenn die Konzentration des Stoffes 2 in der Grenzschicht groß und in der Flüssigkeit gering ist, d. h., wenn der betreffende Stoff stark grenzflächenaktiv ist.

Um lediglich den „Oberflächenüberschuß" zu erhalten, müssen V und V' gleich groß sein. Die Volumina V und V' sind dann gleich groß, wenn sie bei Gleichheit der partiellen Molvolumina der Komponenten die gleiche Summenzahl der Moleküle besitzen. Diese Forderung wurde aber bereits als Nebenbedingung (5) und (6) der Gleichungen (3) und (4) aufgestellt; ebenso auch die entsprechende Forderung (13) bzw. (14) für den Fall ungleicher partieller Molvolumina. Die Werte $a_2^{(N)}$ und $a_2^{(V)}$ der Gleichungen (12) und (18) beziehen sich auch nach unseren früheren Überlegungen auf die Differenz der Molzahlen der Komponente 2 in zwei gleich großen Volumbereichen. Es zeigt sich demnach, daß die weitere Verfolgung der *Gibbs*schen Gedankengänge zu eben den Gleichungen für den Konzentrationsüberschuß an der Oberfläche führt, welche, von anderen Überlegungen ausgehend, früher entwickelt wurden: zu den Gleichungen (11) und (12) bzw. (17) und (18) — daß aber anderseits zur Berechnung der maximalen Besetzungsdichte des Adsorptionsraumes durch die grenzflächenaktive Komponente die *Gibbs*sche Gleichung in der Form (1) bzw. (1a) dann verwendet werden kann, wenn die Grenzflächenaktivität des betreffenden Stoffes groß ist. Lediglich bei sehr verdünnten Lösungen erhält man für die Größen a_2, $a_2^{(N)}$ und $a_2^{(V)}$ praktisch dieselben Werte, was in der nächstfolgenden Mitteilung graphisch gezeigt werden wird.

Die Adsorption an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten II.

Grenzflächenspannungen zwischen Wasser und Lösungen in Paraffinen

Von

F. Seelich.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie Berlin-Dahlem und dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Dez. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jän. 1948.)

In der Mitteilung I wurde gezeigt, daß die Anwendung der *Gibbs*schen Gleichung zur Berechnung der adsorbierten Menge auch für konzentrierte Lösungen zulässig ist. Die hier beschriebenen Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannungen an Öl-Wassersystemen dienen der experimentellen Bestätigung dieser theoretischen Folgerung.

Beschreibung der Versuchsanordnung.

Die Messung der Grenzflächenspannung erfolgte mit Hilfe des „Interfacial-Tensiometers" nach *Lecomte du Noüy*, einer Torsionswaage mit Platinring, die mit einer zusätzlichen Einrichtung versehen wurde, welche eine geringe Lageänderung des Platinringes mittels eines auf eine Skala projizierten Lichtstrahles mit großer Genauigkeit feststellen läßt.

Die Anbringung dieser Einrichtung war deshalb notwendig geworden, weil sich die übliche Abreißmethode für unsere Zwecke als nicht brauchbar erwiesen hatte. Da sich einerseits das Spannungsgleichgewicht zwischen zwei Flüssigkeiten in den meisten Fällen nicht sofort einstellt, man aber anderseits in der Lage sein muß, die Kurven des gesamten Spannungsabfalles, angefangen vom Moment der Grenzflächenbildung bis zum Eintritt des endgültigen Spannungsgleichgewichtes zu verfolgen, so kam für unsere Zwecke nur eine solche Methode in Frage, welche fortlaufende Messungen an derselben Grenzfläche ermöglichte.

Diesen Anforderungen genügt die Abreißmethode nicht, da das Abreißen des Ringes eine wesentliche Störung der Adsorptionsschicht orientierter Moleküle bewirken kann, und das Durchqueren der nichtwäßrigen Phase die Benetzungsbedingungen an der Ringoberfläche weitgehend ändert, so daß weitere Messungen, nach Wiedereinsenken des Ringes in die wäßrige Phase, keine brauchbaren Werte geben. Die Messung wird auf die Weise durchgeführt, daß man nach jeder Erhöhung des Torsionszuges, die den Ring und damit auch den Lichtstrahl aus der Nullage emporsteigen läßt, das Gefäß soweit senkt, bis die Nullage wieder erreicht ist. Als Endwert der Messung ist jener Zustand anzusehen, bei dem das beschriebene langsame Senken des Meßgefäßes kein Mitführen des Ringes bzw. des Lichtstrahles mehr zur Folge hat. Bei einiger Übung kann man auf diese Weise auch die Oberflächenspannung reiner Flüssigkeiten gegen eine Gasphase, z. B. die Oberflächenspannung des Wassers, messen. Theoretisch ist ja der Endwert dann gegeben, wenn eine Vergrößerung der Grenzfläche, wie sie durch Emporziehen des Ringes oder Senken des Meßgefäßes ohne Mitführung des Ringes erfolgt, nicht, wie bei einer elastischen Membran, einen zunehmenden Kraftaufwand erfordert, sondern lediglich die für die Arbeit der Oberflächenbildung nötige konstante Kraft. Durch geringes Senken des Meßgefäßes wird der Torsionszug, d. h. die Kraft nur unwesentlich vergrößert, folglich bewirkt die Grenzflächenvergrößerung kein sofortiges Abreißen. Bei Lösungen sind die Verhältnisse insofern komplizierter, als bei einer Vergrößerung der Grenzfläche eine temporäre Verarmung an adsorbiertem Stoff eintritt. Ist die Adsorptionsgeschwindigkeit relativ langsam (bei höhermolekularen Stoffen bzw. bei Lösungsmitteln größerer Viskosität), so hat eine Vergrößerung der Grenzfläche eine Erhöhung der Grenzflächenspannung zur Folge. In diesem Falle muß die Einstellung des neuen Adsorptionsgleichgewichtes abgewartet werden.

Die Anbringung eines Maximumzeigers ermöglicht eine Ablesung der Meßwerte nach Wiedereinstellung der Torsionswaage in die Ausgangsstellung; man vermeidet so eine Ablesung im kritischen Moment jenes Torsionswertes, bei dessen zu langer Einhaltung ein Abreißen des Ringes eintritt (was, wie erwähnt, unbedingt vermieden werden muß). Für die von uns untersuchten Systeme, bei Beziehung auf das Stehenbleiben des Ringes beim Senken des Meßgefäßes als Endwert der Messung, gelten die von *Harkins* und *Jordan*[1] aufgestellten Korrekturen der Ringabreißmethode nicht; man erhält vielmehr fast genau die Werte, welche an der Grenzfläche reiner Flüssigkeiten gegen Wasser unter Verwendung anderer Meßmethoden gefunden wurden

[1] J. Amer. chem. Soc. 52, 1751 (1930).

und die als Präzisionsmessungen anerkannt werden dürfen. Die Fehlergrenze bei Wiederholungen von Messungen der Grenzflächenspannung an der Grenzfläche chemisch reiner Flüssigkeiten beträgt maximal $\pm$ 0,05 Dyn/cm.

Bei hochverdünnten Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe muß die Adsorption an den Oberflächen des Meßgefäßes und der Pipetten berücksichtigt werden.

Die größte Schwierigkeit bildet die Herstellung absolut reiner Meßflüssigkeiten, die Reinigung der Glasgefäße, Pipetten usw. Die Meßgefäße werden, nachdem sie mit Chromschwefelsäure behandelt und mit destilliertem Wasser gespült wurden, an der Luft getrocknet und vor Verwendung mit Hilfe eines dünnrohrigen Bunsenbrenners abgeflammt. Der Durchmesser des Meßgefäßes betrug 4 cm, der Ringumfang 6 cm. Bei diesem Durchmesser ist im Gebiet der höheren Grenzflächenspannung der Grenzflächenmeniskus stark gekrümmt, was einen Meßfehler nach sich zieht, welcher jedoch mit Hilfe von Eichkurven ausgeglichen werden kann. Dieser für die Erlangung absoluter Meßwerte zu geringe Durchmesser hat aber den Vorteil, daß man nur geringe Flüssigkeitsmengen benötigt, und daß die Temperatur leichter konstant gehalten werden kann. Wir verwendeten eine Thermostatenküvette, in die das Meßgefäß eingesenkt wird (eine dünne Wasserschicht zwischen der inneren Metallwand der Küvette und dem Glasgefäß vermittelt den Wärmeaustausch), die mit Hilfe eines Thermostaten nach *Höppler*[2] auf die gewünschte Temperatur gebracht wird. Die von uns verwendeten Fettsäuren, Fettsäureester oder Alkohole wurden auf die sorgfältigste Weise gereinigt, soweit es nötig war, mittels wiederholter Destillation im Hochvakuum unter Sauerstoffabschluß. Die Reinigung der Ölsäure erfolgte über das Blei- und das Lithiumsalz. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden zur Erreichung eines konstanten Wertes der Grenzflächenspannung gegen Wasser mit Bleicherde und Kaolin behandelt.

Die Messungsergebnisse.

Wie wir erwähnten, beschränkten sich unsere Untersuchungen fast ausschließlich auf die Messung der Grenzflächenspannung von Wasser gegen Lösungen aktiver Stoffe in organischen Lösungsmitteln.

Trägt man die Werte der statischen Grenzflächenspannung (Grenzflächenspannung nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes) gegen den Logarithmus des Molenbruches des aktiven Stoffes auf, so erhält man Kurven, die sich gewöhnlich im Gebiet der hohen Konzentration einer Geraden nähern; ein derartiger Kurvenverlauf kann als Normalfall betrachtet werden (siehe Abb. 1).

[2] Hersteller: Firma Gebrüder *Haake*, Medingen bei Dresden.

Wie ersichtlich, trifft dies z. B. für die von uns untersuchten, bei 60° flüssigen Fettsäuren und Fettsäureester zu, deren $\sigma/\log\gamma$-Kurven sich mit steigender Konzentration einer Geraden nähern, die zu den Werten der reinen, unverdünnten Substanz führt. Diese einfache Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Konzentration der Lösung besagt, daß die Adsorption einem Sättigungswert zustrebt, der z. B. im Falle der Capronsäure in Heptan (siehe Abb. 5) bereits bei Konzentrationen über 1% praktisch erreicht ist. Die Konzentration der Capronsäure an der Phasengrenze ist bei konzentrierten Lösungen annähernd dieselbe wie in dem System reine Capronsäure/Wasser. Ein solches Verhalten ist im Einklang mit den bisherigen Erfahrungen über die Adsorption an Grenzflächen, so daß die Tatsache, daß die $\sigma/\log\gamma$-Kurven im Gebiet hoher Konzentrationen bis zu dem Wert des reinen aktiven Stoffes eine lineare Funktion des Logarithmus der Konzentration darstellen, die Gültigkeit der *Gibbs*schen Gleichung auch für dieses Konzentrationsgebiet sehr wahrscheinlich macht. Diesem Befund steht die vielfach vertretene, aber in Mitt. I widerlegte Meinung gegenüber, daß die *Gibbs*sche Gleichung auch bei Berücksichtigung der Aktivität nur für das Gebiet geringer Konzentrationen Gültigkeit hat. Eine solche Auffassung ist dann berechtigt, wenn man unter der adsorbierten Menge den „surface excess", d. h. den Konzentrationsüberschuß in der Grenzschicht über die bei gleichmäßiger Verteilung theoretisch vorhandenen Konzentration des aktiven Stoffes in der physikalischen Phasengrenze versteht. Wie früher gezeigt wurde, bezieht sich die *Gibbs*sche Gleichung in der üblichen Form nicht auf den „Oberflächenüberschuß". Lediglich im Gebiete sehr geringer Konzentrationen des aktiven Stoffes decken sich die a_2-Werte mit dem Oberflächenüberschuß $a_2^{(N)}$ bzw. $a_2^{(V)}$. Wir bringen in Abb. 2 bis 4 die nach den Gleichungen (1), (12) und (18) der Mitt. I berechneten Werte a_2, $a_2^{(N)}$ und $a_2^{(V)}$ für Capronsäure und

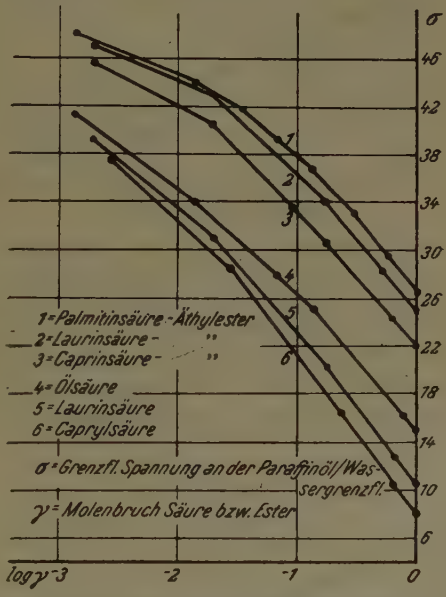


Abb. 1. $\sigma/\log\gamma$-Kurven von Fettsäuren und Fettsäure-Estern, t = 60°, Lösungsmittel: Paraffinöl.

Caprylsäure, sowie für Ölsäure in Paraffinöl. Im Gebiet der niederen Konzentrationen fallen die Werte a_2, $a_2^{(N)}$ und $a_2^{(V)}$ praktisch zusammen.

Die beobachtete einfache Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Konzentration der Lösung läßt darauf schließen, daß der Lösungszustand der betreffenden aktiven Stoffe im Konzentrationsgebiet der adsorptiven Sättigung praktisch konstant bleibt, da durch eine Änderung des Assoziationsgrades die Abszisse gefälscht würde und ein annähernd gradliniger Verlauf der Kurve nicht auftreten könnte.* Nun sind aber die Fettsäuren in apolaren Lösungsmitteln fast ausschließlich zu Doppelmolekülen assoziiert, so daß die nach der *Gibbs*schen Gleichung ohne Berücksichtigung der Assoziation berechneten Werte auf Doppelmoleküle bezogen werden müssen. Berechnet man aus den a_2-Werten für die Adsorption der Capronsäure an der Heptan/Wasser-Grenzfläche den durchschnittlichen Flächenbedarf ω_M des Doppelmoleküls im Gebiet der adsorptiven Sättigung, so erhält man bei einer Temperatur von 20°

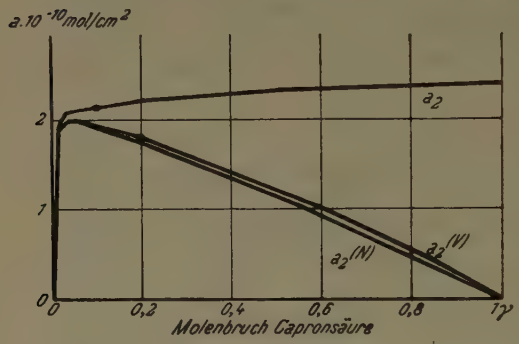


Abb. 2. Capronsäure an der Wasser/Heptangrenzfläche, t = 20°.

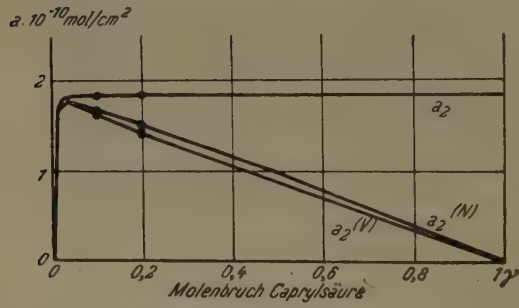


Abb. 3. Caprylsäure an der Wasser/Heptangrenzfläche, t = 20°.

* Absolut gradlinig kann die $\sigma/\log\gamma$-Kurve deshalb nicht verlaufen, weil sich mit steigendem Spreitungsdruck (mit wachsenden $\Delta\sigma$-Werten) der vom Einzelmolekül beanspruchte Raum ω_M verringert. Nach Messungen der Spreitfläche der Laurinsäure auf Wasser nach *Schofield* und *Rideal*[3] ergibt sich im Gebiet der höheren Spreitungsdrucke bei einer Drucksteigerung von 5 Dyn/cm eine Abnahme des ω_M-Wertes um etwa 1,5%. Dieselbe Flächenverringerung berechnet sich für die Laurinsäure aus den Oberfl.-Sp.-Werten von *Frumkin*.[4] Die von uns beobachteten Krümmungen der $\sigma/\log\gamma$-Kurven im Gebiet hoher Konzentrationen entsprechen Änderungen der ω_M-Werte von derselben Größenordnung. (Eine Ausnahme bildet die Ölsäure, deren Verhalten in einer späteren Arbeit beschrieben werden wird.)

[3] Proc. Roy. Soc. (London), A **107**, 75 (1925); **110**, 167 (1926).
[4] Z. physik. Chem. **116**, 480 (1925).

Werte in der Größenordnung von 70 Å². Mit anderen Worten: im Gebiet der adsorptiven Sättigung, das einem Spreitungsdruck $\Delta\sigma$ von 30 bis 40 Dyn entspricht, beträgt der Flächenbedarf pro Doppelmolekül ungefähr 70 Å². Dieser Wert erscheint auch für Doppelmoleküle relativ hoch, da nach den Messungen an der Wasser/Luft-Grenzfläche der Flächenbedarf in „kondensierten Filmen" der Fettsäuren ungefähr 20 Å² beträgt. Nun ist die Capronsäure auch in Wasser so weit löslich, daß die Berechnung der Adsorption für das gleiche System auch unter Zugrundelegung der Konzentrationswerte der Capronsäure in Wasser durchgeführt werden kann. (Die Konzentrationswerte im Wasser wurden nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes durch Titration der wäßrigen Phase ermittelt.) Da die Capronsäure in Wasser innerhalb des betreffenden Konzentrationsgebietes praktisch molekular gelöst ist, so waren — bei Richtigkeit unserer Auffassung — ω_M-Werte von ungefähr 35 Å² zu erwarten. Tatsächlich wurden bei einem Grenzflächendruck $\Delta\sigma$ von 30 Dyn/cm der Wert 35 Å² berechnet und für $\Delta\sigma = 40$ Dyn/cm ein Wert von 33,4 Å².

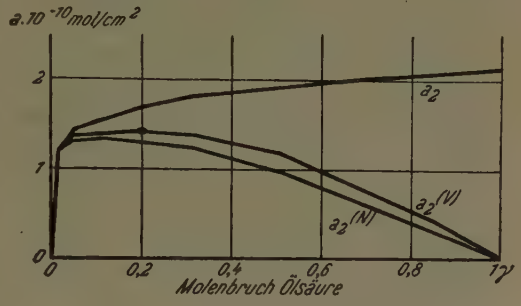


Abb. 4. Ölsäure an der Wasser/Paraffinölgrenzfläche, t = 20°.

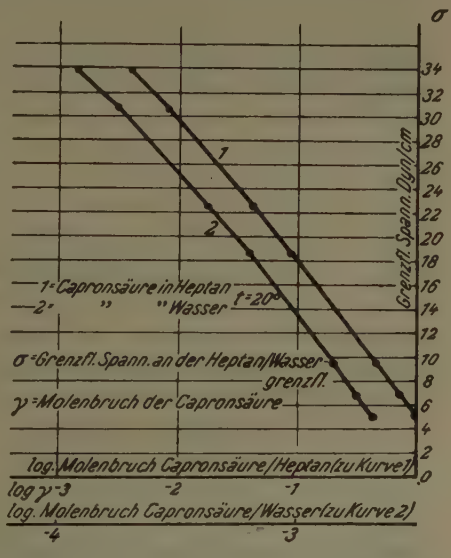


Abb. 5. σ/log γ-Kurven für Capronsäurelösungen in Heptan und Wasser.

Wir bringen in Abb. 5 die σ/log γ-Kurven der Capronsäure für das System Heptan/Wasser, wobei sich jede dieser Kurven auf einen eigenen Maßstab der Abszisse — auf getrennt aufgetragene Konzentrationswerte — bezieht. Der Maßstab für die Konzentrationswerte in Wasser ist nur halb so groß wie der für die Konzentration in Heptan. Aus der Tatsache, daß die im Maßstabverhältnis 1 : 2 gezeichneten Kurven parallel sind, geht hervor, daß

die molare Konzentration, berechnet auf die Einzelmoleküle in Heptan, nur halb so groß ist wie die in Wasser. Die bereits mittels anderer Versuchsmethoden festgestellte Assoziation der Fettsäuren in apolaren Lösungsmitteln zu Doppelmolekülen wird demnach für den Fall der Capronsäure in Heptan auf diesem Wege bestätigt.

Der beschriebene Versuch ist aber auch vor allem für die Frage der Anwendbarkeit der *Gibbs*schen Gleichung für konzentrierte Lösungen von Bedeutung. In der mit der Heptanphase im Gleichgewicht stehenden wäßrigen Phase befindet sich die Capronsäure nicht in konzentrierter, sondern in verdünnter Lösung, für welche ohne allen Zweifel die *Gibbs*sche Gleichung anwendbar ist. Anderseits ist bekannt, daß die Capronsäure in apolaren Lösungsmitteln vorwiegend zu Doppelmolekülen assoziiert ist. (Siehe *Briegleb*, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, Stuttgart 1937).

Aus der Neigung der Kurve für die Capronsäure in Wasser berechnet sich ein Adsorptionswert a_2 für das Gebiet der adsorptiven Sättigung von 34 Å². Wenn die *Gibbs*sche Gleichung auch für die Adsorption der Doppelmoleküle aus der konzentrierten Lösung der Capronsäure in Heptan Gültigkeit hat, so muß der auf Doppelmoleküle bezogene Adsorptionswert für das Gebiet der adsorptiven Sättigung halb so groß sein bzw. muß die $\sigma/\log \gamma$-Kurve der Heptanlösung bei halb so großem Maßstab der Abszisse, der $\sigma/\log \gamma$-Kurve für die Lösung in Wasser parallel sein. Der experimentelle Befund bestätigt die prinzipielle Anwendbarkeit der *Gibbs*schen Gleichung in der Form (1a) für die Berechnung der effektiven Konzentration aktiver Stoffe in der Grenzfläche konzentrierter Lösungen gegen eine zweite Phase.

Die Untersuchung über die Filmbildung wasserunlöslicher, höherer Fettsäuren an der Wasser/Luft-Grenzfläche mit Hilfe der Spreitungswaage haben ergeben, daß die mittlere Flächenbeanspruchung ω_M pro Molekül (bei nicht allzu kleinen Spreitungsdrucken) ungefähr 20 Å² beträgt. Die betreffenden Fettsäuren bilden in diesem Fall sogenannte kondensierte Filme, in denen die Moleküle in senkrechter Lage zur Grenzfläche eng aneinander gepackt sind. Demgegenüber erscheinen die von uns mit Hilfe der *Gibbs*schen Gleichung aus den Grenzflächenspannungswerten berechneten Werte, die bei Spreitungsdrucken von 20 bis 30 Dyn/cm ungefähr 30 bis 40 Å² betragen, relativ hoch. Die Flächenbeanspruchung der niederen Fettsäuren (bis C_{11}) an der Wasser/Luft-Grenzfläche läßt sich infolge der zu großen Löslichkeit dieser Säuren nicht direkt bestimmen, jedoch führt die Berechnung der Flächenbeanspruchung mittels der *Gibbs*schen Gleichung ebenfalls zu ω_M-Werten von 30 bis 40 Å².

Man könnte versucht sein, die verschiedenen Meßmethoden für diese Unterschiede verantwortlich zu machen bzw. an der Brauchbarkeit der *Gibbs*schen Gleichung zu zweifeln.

Diese Frage konnte aber bereits durch *Schofield* und *Rideal*[3] geklärt werden, welche feststellten, daß die Kurve des Druck-Flächendiagrammes der Laurinsäure, welches die unter Verwendung der *Langmuir*schen Waage ermittelten Werte enthält, genau mit der entsprechenden Kurve übereinstimmt, die sich aus den *Frumkin*schen Werten[4] der Oberflächenspannung bei verschiedenen Konzentrationen wäßriger Laurinsäurelösungen errechnen läßt. Die niederen Fettsäuren bilden keine „kondensierten", sondern „expandierte" bis gasförmige Filme an der Wasser-Luft-Grenzfläche und man muß auf Grund unserer Messungen annehmen, daß an der Grenzfläche von Wasser gegen ein organisches Lösungsmittel auch die höheren Fettsäuren ausnahmslos nur Filme mit ω_M-Werten von 30 bis 40 Å² pro Einzelmolekül bilden. Da unter analogen Bedingungen, aber bei Anwendung anderer Meßmethoden, auch von *Langmuir*[5] und *Zisman*[6] für die Adsorption an Wasser/Öl-Grenzflächen Werte von derselben Größenordnung erhalten wurden, kann an der Realität dieser Werte nicht gezweifelt werden.*

Lediglich die Untersuchungen *Volmers*[7], betreffend die Grenzflächenaktivität einiger niederer Fettsäuren an der Wasser/Benzol-Grenzfläche, scheinen zu wesentlich kleineren Werten für den mittleren Platzbedarf der an der Grenzschicht adsorbierten Moleküle zu führen.

Boas-Traube und *Volmer* untersuchten die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung bei den Fettsäuren C_1—C_4 an der Grenzfläche gegen Benzol und stellten fest, daß diese Funktion der Gleichung von *Szyszkowski*[8] entspricht:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = b \log \left(\frac{a}{c} + 1 \right).$$

σ_0 = die Grenzflächenspannung an der Grenzfläche der reinen Lösungsmittel (im Lösungsgleichgewicht),
σ = die Grenzflächenspannung der Lösung,
c = die Konzentration der wäßrigen Lösung,
a, b = Konstanten.

Diese Gleichung läßt sich aus der thermodynamischen *Gibbs*schen Gleichung durch Einführung der *Langmuir*schen Adsorptionsisotherme

[5] J. chem. Physics **1**, 756 (1933).
[6] J. chem. Physics **9**, 534 (1941); **9**, 729, 789 (1941).
* Die Erscheinung, daß bei den Temperatur- und Druckwerten (Spreitungsdruck $\Delta\sigma$), bei denen höhere Fettsäuren an der Wasser/Luft-Grenzfläche „kondensierte" Adsorptionsfilme mit ω_M-Werten von 20 bis 25 Å² bilden, dieselben Moleküle an der Grenzfläche eines organischen Lösungsmittels gegen Wasser eine Fläche von 30 bis 40 Å² einnehmen, läßt auf eine Solvation des K. W.-Restes dieser Moleküle durch das organische Lösungsmittel schließen. In einer demnächst folgenden Arbeit wird auf die Struktur derartiger Filme näher eingegangen werden.
[7] *Boas-Traube* u. *Volmer*, Z. physik. Chem. **178**, 323 (1937).
[8] *Szyszkowski*, Z. physik. Chem. **64**, 385 (1908).

ableiten, sie ist also, obwohl nur empirisch gefunden, theoretisch begründet. Aus der Kombination der Gleichung von *Szyszkowski* mit der *Gibbs*schen Gleichung ergibt sich die zur Adsorption kommende Menge aktiver Substanz:

$$a = \frac{b\,\sigma_0}{R\,T} \cdot \frac{c}{c+a}.$$

Der Ausdruck $\frac{b\,\sigma_0}{R\,T}$ entspricht dem Sättigungswert der Adsorption a_∞, da sich der Ausdruck $\frac{c}{c+a}$ mit steigenden c-Werten dem Wert 1 nähert. Der Platzbedarf der adsorbierten Moleküle im Konzentrationsbereich der adsorptiven Sättigung ist demnach durch $\frac{1}{N\frac{b\,\sigma_0}{R\,T}}$ gegeben.

N = *Loschmidt*sche Zahl.

Nun wird, wie *Volmer*[9] zeigte, durch Einführung der *Langmuir*schen Adsorptionstherme[10] die Zahl der Mole pro Flächeneinheit gleich:

$$\frac{c}{K + 2\beta c},$$

worin β die doppelte von einem Mol ausgefüllte Fläche bedeutet und K die Verteilungskonstante für die Verteilung des aktiven Stoffes zwischen Lösung und Grenzfläche. Hieraus ergibt sich, daß die Konstante b aus der Gleichung von *Szyszkowski* dem Wert $\frac{R\,T}{2\,\beta\,\sigma_0}$ entspricht — unter der Voraussetzung der Gültigkeit jener Bedingungen, unter denen die *Langmuir*sche Adsorptionsisotherme gültig ist — nämlich, daß die zwischenmolekularen Kräfte in der Grenzschicht vernachlässigt werden dürfen. Der Wert $\frac{2\,\beta}{N}$ ist dann gleich der vierfachen wirklichen Flächenbedeckung eines Moleküls in der Grenzschicht,* worauf zuerst von *Volmer* hingewiesen wurde. *Boas-Traube* und *Volmer* haben es jedoch unterlassen, bei der Berechnung der Konstante b und damit der $\frac{2\,\beta}{N}$-Werte, die Umrechnung des *Brigg*schen Logarithmus in den natürlichen Logarithmus vorzunehmen und erhalten so $\frac{2\,\beta}{N}$-Werte, die „zwei- bis dreimal kleiner sind, wie die aus den Messungen der Oberflächenspannung wäßriger Fettsäurelösungen berechneten."

In der ursprünglichen Fassung der von *Szyszkowski* empirisch gefundenen Gleichung ist der *Brigg*sche Logarithmus enthalten; diese Gleichung darf

[9] Z. physik. Chem. **115**, 253 (1926).

[10] *Langmuir*, J. Amer. chem. Soc. **40**, Nr. 9 (1918).

* Unter der Voraussetzung, daß die Konstante b aus der Gleichung von *Szyszkowski* dem Wert $\frac{R\,T}{2\,\beta\,\sigma_0}$ entspricht, ist $\frac{1}{N\frac{b\,\sigma_0}{R\,T}}$, d. h. ω_M gleich $\frac{2\,\beta}{N}$.

aber verständlicherweise nur dann mit der thermodynamischen *Gibbs*schen Gleichung oder der *Langmuir*schen Adsorptionsisotherme kombiniert werden, wenn sie als e-Funktion gebracht wird, bzw. wenn man an Stelle des *Brigg*schen Logarithmus den natürlichen setzt.

Boas-Traube und *Volmer* wenden sich auf Grund ihrer $\frac{2\beta}{N}$-Werte, unter Anführung physikalischer Gründe, gegen die Ergebnisse von *Harkins* und *King*,[11] welche feststellten, daß die Zahl der maximal adsorbierten Butter-Säure-Moleküle an der Grenzfläche Wasser/Benzol ungefähr die gleiche ist, wie an der Grenzfläche Wasser/Luft. Nach Umrechnung auf den natürlichen Logarithmus decken sich jedoch die *Volmer*schen Werte mit denen von *Harkins* mit ausreichender Genauigkeit. Wir geben im folgenden eine Tabelle mit den richtig berechneten $\frac{2\beta}{N}$-Werten aus den Messungen von *Boas-Traube* und *Volmer*, den entsprechenden Werten für die Adsorptionsschicht an der Grenzfläche Wasser/Luft (berechnet aus den b-Werten und den Werten von *Harkins* und *King*).

	Grenzfläche Wasser/Benzol (aus den Messungen von *Boas-Traube* und *Volmer* berechnet)	Wasser/Benzol (*Harkins* und *King*)	Wasser/Luft (aus den Messungen von *Szyskowski* berechnet)
Ameisensäure	38,4 Å²		44,3 Å²
Essigsäure	35,0 Å²		44,3 Å²
Propionsäure	35,0 Å²		42,0 Å²
Buttersäure	33,2 Å²	36 Å²	31,0 Å²
Valeriansäure	33,2 Å²		31,0 Å²
Capronsäure	34,8 Å²		31,0 Å²

Aus eigenen Messungen der Oberflächenspannungen wäßriger Capronsäurelösungen an der Grenzfläche gegen Luft berechneten wir eine Flächenbeanspruchung von 32 Å² bei einem $\Delta\sigma$ von 30 Dyn/cm, und von 31 Å² bei einem $\Delta\sigma$ von 40 Dyn/cm. Die Flächenbeanspruchung der Capronsäure an der Wasser/Heptangrenzfläche beträgt, wie bereits erwähnt, zirka 34 Å² pro Einzelmolekül.

Die ω_M-Werte der niederen Fettsäuren sind demnach an der Wasser/Heptan- und an der Wasser/Benzol-Grenzfläche der Größenordnung nach die gleichen wie an der Wasser/Luft-Grenzfläche und lassen erkennen, daß diese Substanzen unter den betreffenden Bedingungen keine kondensierten Filme bilden. Weitere Versuche, über die später berichtet werden wird, zeigen, daß andere Stoffe bei den entsprechenden Temperaturen auch an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten kondensierte Filme bilden können.

---

[11] J. Amer. chem. Soc. **41**, 970 (1919).

Über Phenolalkohole.

XI. Mitteilung: Verhalten gegenüber Diazoniumverbindungen.

Von

E. Ziegler und **G. Zigeuner.**

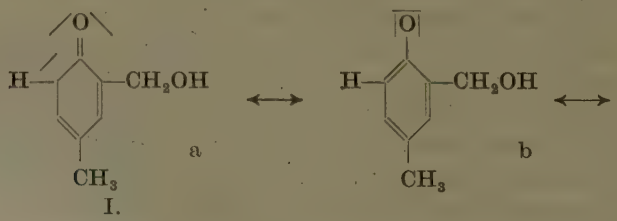
Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Dez. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jän. 1948.)

Phenolalkohole kuppeln, wie *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*[1, 2] festgestellt haben, mit Diazoniumverbindungen unter Eliminierung der Methylolgruppen in Form von Formaldehyd.

Es schien uns interessant, das Verhalten von Phenolalkoholen, die außer der Methylolgruppe noch reaktionsfähige Wasserstoffatome in o- bzw. p-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe tragen, gegenüber Diazoniumverbindungen zu studieren.

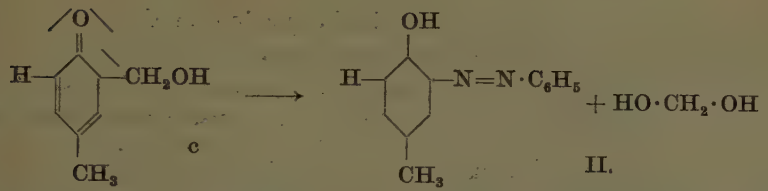
Bei der Umsetzung des 2-Oxy-5-methyl-benzylalkohols (I) mit Benzoldiazoniumchlorid sind das 2-Oxy-5-methyl-azobenzol II und das 2-Oxy-3-oxymethyl-5-methyl-azobenzol zu erwarten. Es wird jedoch nur der Azokörper II in einer Ausbeute von etwa 70% erhalten. Formaldehyd kann in reichlicher Menge nachgewiesen werden.



I.

[1] V. Mitt. d. Reihe, Mh. Chem. **79**, 42 (1948).

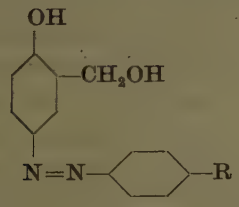
[2] *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, VII. Mitt. d. Reihe, Mh. Chem. **79**, 89 (1948).



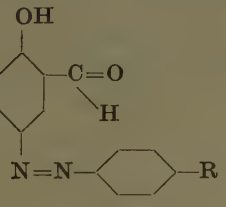
Daß es sich tatsächlich um das Produkt II handelt, geht aus der Identität mit der von *H. Drew* und *I. Landquist*[3] aus p-Kresol durch Kupplung mit Benzoldiazoniumchlorid erhaltenen Verbindung hervor. Vom Standpunkt der Mesomerielehre scheint demnach die o-chinolide Grenzform Ic bevorzugt.

Ein analoges Verhalten zeigt die p-Kresotinsäure,[4] die bei der Kupplung mit Diazoniumverbindungen einerseits unter Eliminierung der Carboxylgruppe das 2-Oxy-5-methyl-azobenzol, anderseits das 2,6-Dibenzolazo-p-kresol liefert. Die Bildung der auch möglichen 2-Oxy-3-benzolazo-5-methylbenzoesäure ist nicht beobachtet worden.

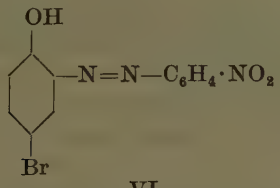
Das Saligenin hingegen kuppelt, wie bereits *E. Tummeley*[5] nachgewiesen hat, in p-Stellung zum phenolischen Hydroxyl, die Methylolgruppe in o-Stellung wird dabei nicht berührt. Ein von uns durchgeführter Kontrollversuch bestätigte diese Angaben. Die Konstitution des Benzolazosaligenins III konnte durch Oxydation mit m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium zum Benzolazosalicylaldehyd V sichergestellt werden.



III; R = H IV; R = —NO_2



V; R = H



VI

Zum analogen Ergebnis führt die Umsetzung des Saligenins mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Es entsteht in einer Ausbeute von etwa 75% die Azoverbindung IV.

[3] J. chem. Soc. London **1938**, 292.
[4] *Beilstein*, 4. Aufl., Bd. XVI (1933), S. 143.
[5] Liebigs Ann. Chem. **251**, 184 (1898).

Es scheint demnach beim Saligenin die p-chinolide Form gegenüber den o-chinoliden Grenzanordnungen bevorzugt.

Genau so verhält sich die Salicylsäure,[6] die ebenfalls in p-Stellung kuppelt, ohne daß die Carboxylgruppe angegriffen würde. Ein Versuch, mit Hilfe von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid eine zweite Azogruppe in das Benzolazosaligenin einzuführen, mißlang. Es bildet sich lediglich neben unverändertem Ausgangsmaterial das p-Nitrobenzolazosaligenin (IV). Solche Umkupplungsreaktionen sind bereits an der Benzolazosalicylsäure[7] beobachtet worden. Die Verdrängung einer Azogruppe durch eine andere kann bezüglich des Reaktionsablaufes mit dem Austausch von Methylolgruppen durch die Azogruppe in Analogie gebracht werden. Auch diese Umkupplungsreaktion spricht für eine Bevorzugung der p-chinoliden Grenzanordnung.

Nach *St. v. Kostanecki*[8] reagiert p-Oxy-benzoesäure ebenfalls derart, daß primär die Carboxygruppe ersetzt wird und dann erst eine weitere Kupplung in den o-Stellen erfolgt. Die Bevorzugung der p-Stellung kommt, wie *A. Blank*[9] zeigen konnte, auch bei der Umsetzung der 2-Oxy-3-methyl-1,5-benzoldicarbonsäure mit Benzoldiazoniumchlorid zum Ausdruck, es entsteht die 2-Oxy-3-methyl-5-benzolazobenzoesäure.

Bromsaligenin verhält sich gegenüber p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid so wie Methylsaligenin (I). Es wird also auch an diesem Beispiel die Oxymethylgruppe eliminiert, obwohl eine Kupplung mit dem orthoständigen H-Atom zu erwarten gewesen wäre. Der Einfluß des negativierenden Substituenten macht sich deutlich bemerkbar, er schwächt die Beweglichkeit der Methylolgruppe ab. Dies kommt durch den langsamen und zögernden Reaktionsverlauf und die geringe Ausbeute (etwa 30%) zum Ausdruck.

Abschließend haben wir eine Reihe von Orientierungsversuchen mit Phenolalkoholen durchgeführt, ohne die Kupplungsprodukte zu isolieren und näher zu untersuchen.

1. Folgende Phenolalkohole kuppeln mit Diazoniumverbindungen sehr leicht:

Eugenotinalkohol, 2,6-Dimethylol-4-methoxy-phenol, 2-Oxy-3,5,6-trimethyl-benzylalkohol, p-Cyclohexylphenol-, p-n-Butylphenol-, p-t-Butylphenol- und p-Äthylphenol-dialkohol.

2. Es kuppeln zögernd:

p-Chlorphenoldialkohol, Bromsaligenin und 2-Oxy-3-oxymethyl-5-methyl-azobenzol.

3. Keine merkliche Kupplung tritt ein:

3,5-Dichlor- und 3,5-Dibrom-2-oxy-benzylalkohol.

---

[6] *E. Grandmougin, J. R. Guisan* und *H. Freimann*, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3450 (1907).

[7] *H. Limpricht*, Liebigs Ann. Chem. **263**, 237 (1891),

[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 1695 (1891).

[9] Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 663 (1893).

4. Dimethylolverbindungen der p-Kresolzweikern- und p-Kresoldreikern-Verbindungen reagieren gleichfalls leicht.

5. Auch Härtungsprodukte, die z. B. durch Erhitzen von p-t-Butylphenoldialkohol über seinen Schmelzpunkt gewonnen wurden, zeigen analoge Eigenschaften.

6. 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyldibenzyläther und 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyldiphenylmethan reagieren mit Benzoldiazoniumchlorid nach längerem Stehen. Über die Art des Reaktionsverlaufes soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Als Schlußfolgerung ergibt sich, daß Methylolgruppen besonders dann leicht verdrängt werden, wenn die Gesamtzahl der einsamen Elektronenpaare der phenolischen Hydroxyl- und Oxymethylgruppe zugeordnet scheint (Punkt 1). Bevorzugt wird jedoch auf jeden Fall die Kupplung in p-Stellung, wie es z. B. am Saligenin zu sehen ist. Die Einführung von negativierenden Substituenten vermindert die Kupplungsfähigkeit (Punkt 2) bzw. führt zu einer Verhinderung (Punkt 3) dieser Reaktion.

Experimenteller Teil.

1. *2-Oxy-5-methylazobenzol*[3] *(II).*

Bei der Kupplung des p-Methylsaligenines (I) mit Benzoldiazoniumsulfatlösung färbte sich die Lösung sofort orangerot. Das durch Ansäuern der alkalischen Lösung gewonnene Rohprodukt wurde aus Pyridin-Wasser umkristallisiert. Die goldfarbenen Plättchen, die bei 107° schmolzen, waren mit dem von *H. Drew* und *J. Landquist*[3] durch Kuppeln von p-Kresol mit Benzoldiazoniumchlorid erhaltenen Produkt identisch.

$C_{13}H_{12}ON_2$. Ber. N 13,20. Gef. N 12,86.

2. *2-Oxy-5-benzolazobenzaldehyd (V).*

0,5 g Benzolazosaligenin (III), dargestellt nach der Vorschrift von *E. Tummeley*[5] aus Saligenin und Benzoldiazoniumsulfat, wurden in 10 ccm 10%iger wäßriger Natronlauge gelöst und nach Zugabe von 1 g m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Die nach dem Abkühlen mit Mineralsäure ausgeschiedene, schwefelgelbe Fällung wurde aus Pyridin-Wasser umkristallisiert. Die bei 128° schmelzenden Plättchen waren mit dem durch Kupplung von Salicylaldehyd mit Benzoldiazoniumchlorid erhaltenen Produkt identisch.

$C_{13}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 12,38. Gef. N 12,26.

3. *p-Nitrobenzolazosaligenin (IV).*

0,62 g Saligenin wurden, wie üblich, mit p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung umgesetzt und nach Ansäuern mit Salzsäure das in braunen Flocken anfallende Reaktionsprodukt aus Trichloräthylen umkristallisiert.

Die lanzettförmigen, hellroten Nadeln schmolzen bei 163°. Sie lösten sich leicht in Aceton, Alkohol und Pyridin.

$C_{13}H_{11}O_4N_3$. Ber. N 15,38. Gef. N 14,96.

4. *4-Brom-6-p'-nitrobenzolazophenol (VI).*

p-Bromsaligenin setzte sich mit p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung nur zögernd um. Nach 3 Stunden schied sich ein amorphes, orangefarbenes Produkt ab. Es wurde mit Salzsäure angerieben und aus Trichloräthylen umkristallisiert. Die feinen, gelben Nadeln zeigten einen Schmp. von 151,5°. Die Rohausbeute betrug etwa 30%.

$C_{12}H_8O_3N_3.Br$ Ber. N 13,05. Gef. N 13,30.

Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen.

I. Mitteilung: Über Dioxydiphenylmethane.

Von

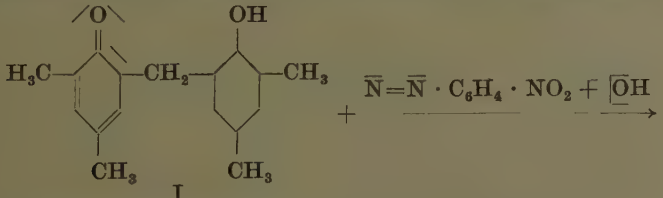
E. Ziegler und **G. Zigeuner.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Dez. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jän. 1948.)

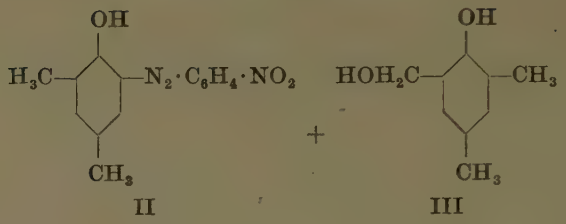
In einer Reihe von Mitteilungen[1, 2, 3] haben wir das Verhalten von Oxybenzylalkoholen gegenüber Diazoniumverbindungen untersucht und festgestellt, daß bei dieser Reaktion die in p- bzw. o-Stellung zur phenolischen Hydroxylgruppe befindliche Oxymethylgruppe im allgemeinen durch das Diazokation ersetzt und als Formaldehyd abgespalten wird. Aus diesen Befunden geht hervor, daß diese Körperklasse das Verhalten von Phenolen zeigt. Ein bereits beschriebener Orientierungsversuch[3] ergab, daß das 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-diphenylmethan (I) ebenfalls mit Diazoniumverbindungen reagierte. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist das nähere Studium dieser Reaktion.

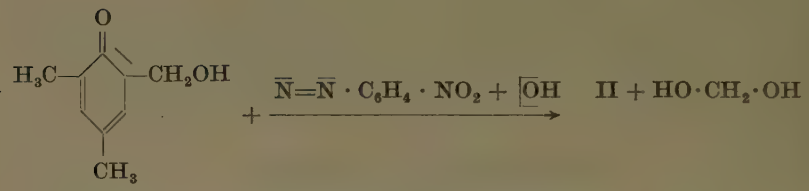
Eine alkalische Lösung von 1 Mol 2,2′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-diphenylmethan (I) kuppelt bei Zusatz von 2 Molen p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid augenblicklich unter Violettfärbung. Aus dem durch Ansäuern erhaltenen Niederschlag wurde das 2-Oxy-3,5-dimethyl-4′-nitroazobenzol (II) in einer Ausbeute von etwa 80% isoliert. Im Filtrat des Kupplungsproduktes konnten reichliche Mengen von Formaldehyd nachgewiesen werden.



I

[1] *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Mh. Chem. **79**, 42 (1948).
[2] *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. **79**, 89 (1948).
[3] *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Mh. Chem. **79**, 358 (1948).

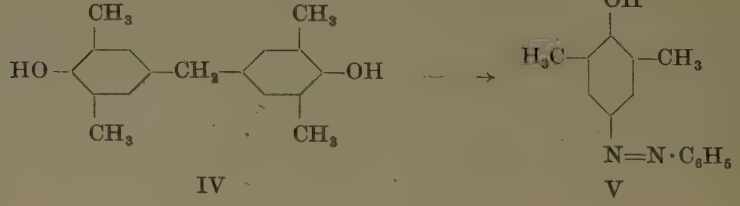


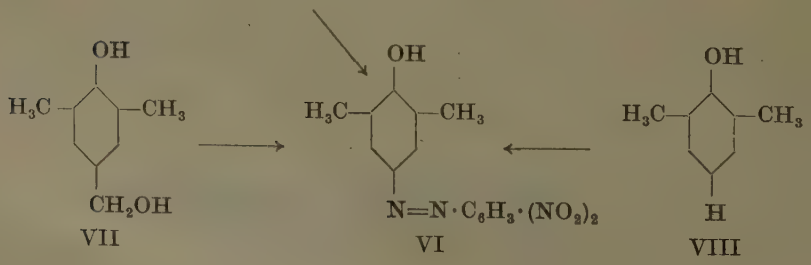


Die Kupplungsfähigkeit des Dioxydiphenylmethans (I) ist, in Analogie zu den Phenolalkoholen[1, 2, 3], durch das mesomere Verhalten erklärbar. Durch Anteiligwerden des Diazokations am freien Elektronenpaar wird die Diphenylmethanverbindung I primär in den Azokörper II und den Phenolalkohol III gespalten. Die Sekundärreaktion verläuft in der schon früher diskutierten Weise[1] unter Bildung von 2-Oxy-3,5-dimethyl-4′-nitroazobenzol (II), Formaldehyd und Wasser.

Diese Anschauung über den Zerfall des Dioxydiphenylmethanproduktes I ist gleichfalls auf die folgend beschriebenen Beispiele anwendbar.

Im Gegensatz zum Dioxydiphenylmethan I, das mit Benzoldiazoniumchlorid nur zögernd kuppelt, reagiert das 4,4′-Dioxy-3,5,3′,5′-tetramethyldiphenylmethan (IV) infolge der größeren Reaktionsfähigkeit der p-Stellung bereits leicht mit diesem Reagenz. Als Spaltprodukte wurden das 4-Oxy-

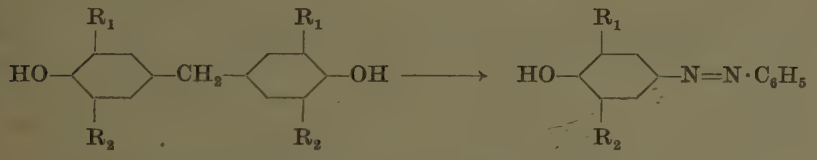




3,5-dimethylazobenzol (V) und Formaldehyd isoliert. Auch bei der Umsetzung mit 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumchlorid in Eisessig verlief die Spaltung analog. Die Ausbeute an 4-Oxy-3,5-dimethyl-2′,4′-dinitroazobenzol (VI) betrug über 90%. Dasselbe Produkt wurde gleichfalls durch Kupplung in Eisessig aus 4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol (VII) und zur Identifizierung aus dem 2,6-Dimethylphenol (VIII) gewonnen.

Die deutliche Bevorzugung der p-Stellung ergibt sich auch bei der Kupplung des 4,4′-Dioxy-3,3′-dioxymethyl-5,5′-dimethyldiphenylmethans (IX), wo im Prinzip eine Kupplung in o-Stellung unter Eliminierung der Methylolgruppen möglich wäre. In Analogie zum o-Kresoldialkohol[2] entstand 2-Oxy-3-methyl-5-benzolazo-benzylalkohol (X) und Formaldehyd.

Selbst das 4,4′-Dioxy-3,3′-dimethyl-diphenylmethan (XI) erfährt trotz zweier freier o-Stellen eine Spaltung in 4-Oxy-3-methyl-azobenzol (XII) und Formaldehyd.



IX; $R_1 = CH_2OH$, $R_2 = CH_3$, X; $R_1 = CH_2OH$, $R_2 = CH_3$,
XI; $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$, XII; $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$,
XIII; $R_1 = R_2 = H$, XIV; $R_1 = R_2 = H$.

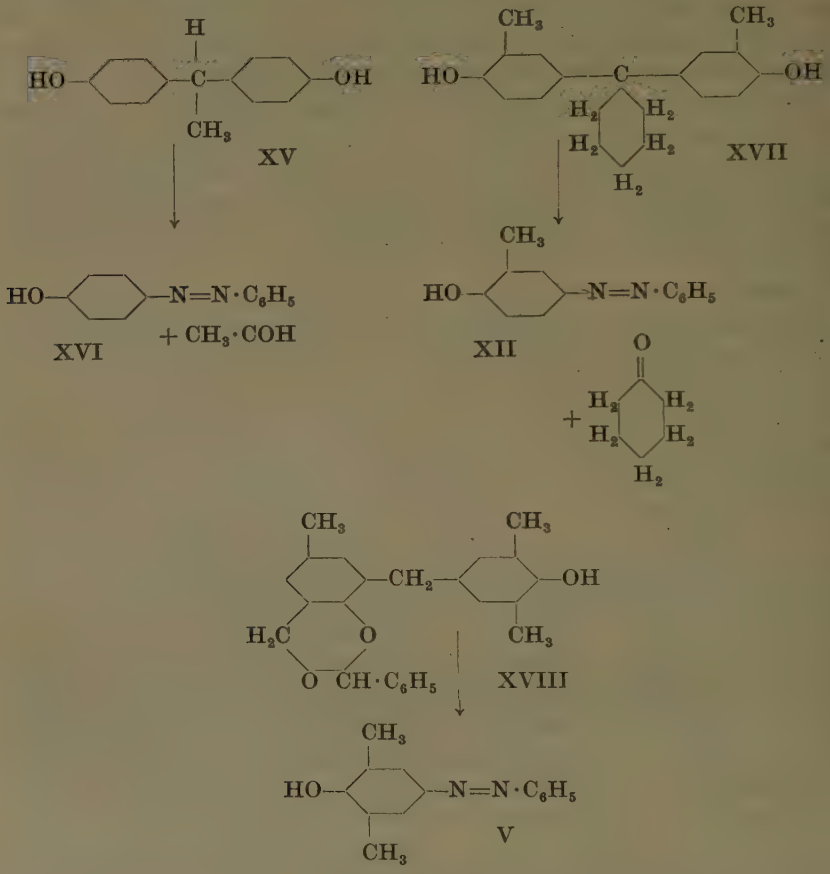
Auffällig schienen uns die in den Patenten DRP. 71.377, 74.629 und 79.082[4] niedergelegten Angaben über die Darstellung von Azofarbstoffen aus dem p,p′-Dioxy-diphenylmethan (XIII), die durch Kupplung an den freien Kernstellen entstanden sein sollten. Bei Nacharbeitung der Versuche konnten wir jedoch nur eine Spaltung in p-Oxyazobenzol (XIV) und Formaldehyd feststellen.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurden Dioxydiphenylmethanderivate untersucht, bei welchen ein bzw. zwei Wasserstoffatome der Methylenbrücke durch Alkylreste ersetzt sind. Das 4,4′-Dioxy-diphenylmethylmethan (XV) kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung von p-Oxyazobenzol (XVI) und Acetaldehyd. Das 1,1-Bis-(4-oxy-3-methylphenyl)-cyclohexan (XVII) reagiert mit diesem Reagenz analog unter Bildung von 4-Oxy-3-methyl-azobenzol (XII) und Cyclohexanon. Auch beim 6-Methyl-8-(4′-oxy-3′,5′-dimethyl-benzyl)-2-phenylbenzo-1,3-dioxan (XVIII),[5] bei dem das Hydroxyl des einen Kernes abgedeckt ist, gelang eine Spaltung unter Bildung von 4-Oxy-3,5-dimethyl-azobenzol (V).

[4] *P. Friedländer*, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation **3**, 701, 702, 722 (1896).

[5] *E. Ziegler* und *H. Lüdde*, Mh. Chem. **79**, 55 (1948).

Nähere Untersuchungen über die Kupplung von Phenolalkoholen bzw. Dioxydiphenylmethanen, deren phenolische Hydroxyle abgedeckt sind, stehen noch aus.



Zusammenfassend ist zu sagen, daß eine Abspaltung des Brückenkohlenstoffatomes in der Regel erfolgt, wenn beide Kerne phenolische Hydroxyle tragen, wovon eine, soweit bis jetzt ausgeführte Versuche ergaben, abgedeckt sein kann. Das mag der Grund sein, daß der von *S. Skraup* und *K. Böhm*[6] untersuchte 4-Benzyl-resorcin-dimethyläther keine Spaltung erleidet, sondern vielmehr die Wasserstoffatome der CH_2-Brücke unter Bildung des 4-Benzoyl-resorcin-dimethyläther-2′,4′-dinitrophenylhydrazons reagieren.

Produkte vom Typus des Diphenylmethans, die der Reihe des Phloroglucins angehören, wie die Flavaspidsäure und Filixsäure, werden, wie

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 107 (1926).

Untersuchungen von *R. Böhm*[7] ergaben, wohl infolge einer Anhäufung einer größeren Anzahl von Hydroxylgruppen besonders leicht gespalten. Außer dieser eben genannten Arbeit konnten wir bei weiterer Literaturdurchsicht nur noch eine Angabe finden, die zu unseren Ergebnissen in Analogie steht, die von *R. Möhlau* und *E. Strohbach*[8] beobachtete Spaltung des β,β'-Dioxy-dinaphthylmethans mittels Diazoniumchlorids. Auf letztere Beobachtung folgerichtig anknüpfend, versuchten *W. Küster* und *R. Daur*[9] mit Hilfe von Benzoldiazoniumchlorid eventuell vorhandene $—CH_2-$Brücken im Lignin nachzuweisen. Auf Grund ihrer Beobachtungen gelangen die Verfasser zu folgender Aussage:

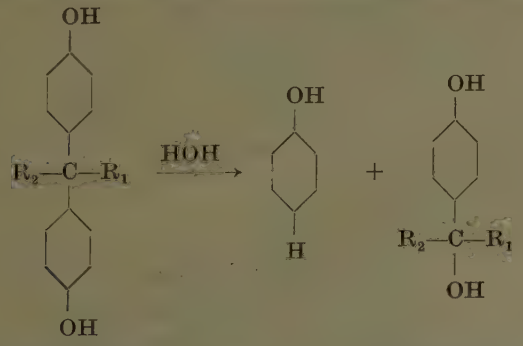
„Wie verhält es sich nun mit der zugrunde gelegten Theorie, im Lignin vorhandene Diazylmethane durch Diazokörper zu sprengen? Da es noch nicht einwandfrei gelungen ist, in der Aufschlußlauge Formaldehyd nachzuweisen, muß diese Problemstellung noch unentschieden bleiben."

Dazu ist folgendes zu sagen:

1. Das Nichtvorhandensein von CH_2O in der Aufschlußlauge ist noch kein Beweis, daß keine Spaltung stattgefunden hat, da ja auch, wie wir in dieser Arbeit gezeigt haben, Dioxydiphenylmethane mit substituierten Methylenbrücken der Spaltung unterliegen.

2. Der Nachweis von Formaldehyd ließe aber noch keinen sicheren Schluß auf Vorhandensein einer $—CH_2-$Brücke zu, da dieser auch aus einer Methylolgruppe[1] stammen könnte.

Im Zusammenhang mit unseren Beobachtungen scheint von Bedeutung der von *J. Braun*[10] festgestellte hydrolytische Zerfall phenolischer Diphenylmethanderivate in Gegenwart von Salzsäure zu sein. Er entspricht dem Primärvorgang der Spaltung mittels Diazoniumverbindungen.



In beiden Fällen haben wir es mit dem rückläufigen Verlauf der ursprünglichen Synthese zu tun.

[7] Liebigs Ann. Chem. **318**, 258 (1901).
[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 804 (1900).
[9] Cellulosechemie **11**, 4 (1930).
[10] Liebigs Ann. Chem. **472**, 17 (1929).

Die von uns zum ersten Mal systematisch durchgeführten Untersuchungen über die Spaltbarkeit von Phenolderivaten mittels Diazoniumverbindungen werden fortgesetzt. Die unter verhältnismäßig *milden Bedingungen* durchführbare Methode kann für die Konstitutionsaufklärung höhermolekularer Produkte auf phenolischer Basis (Phenoplaste, Lignin usw.) von Bedeutung sein. Auf keinen Fall jedoch ist es zulässig, wie unsere Versuche beweisen, auf Grund der Kupplungsfähigkeit eines Systems auf freie Kernstellen zu schließen.

Experimenteller Teil.

1. *Spaltung des 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethans (I).* 1,28 g der Verbindung I wurden in 30 ccm 10%iger Natronlauge gelöst und mit p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung (dargestellt aus 0,7 g p-Nitroanilin in 1,5 ccm Salzsäure konz., 1,5 ccm H_2O und 0,35 g Natriumnitrit) versetzt. Es trat sofort Kupplung ein. Das Rohprodukt wurde aus Pyridin-Wasser umkristallisiert, die braunen Nadeln schmolzen bei 193°. Die Verbindung erwies sich mit dem von *K. v. Auwers*[11] durch Kupplung des 2,4-Dimethylphenols mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid erhaltenen 2-Oxy-3,5-dimethyl-4'-nitroazobenzol (II) identisch.

$C_{14}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 15,49. Gef. N 15,27.

Der bei der Spaltung gebildete Formaldehyd wurde im schwefelsaurem Filtrat durch Umsetzung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin als Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 162° charakterisiert.

2. *Spaltung des 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethans (IV).* a) 1,5 g der Verbindung IV wurden mit der doppeltmolaren Menge *Benzoldiazoniumsulfat*-Lösung gekuppelt. Die Spaltung trat sofort ein, erkennbar an der orangeroten Färbung der Lösung. Das durch Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Öl erstarrte nach etwa 1 Stunde kristallin. Das Rohprodukt wurde durch Kristallisation aus verdünnter Essigsäure gereinigt, die gelben Nadeln schmolzen bei 95°. Ausbeute etwa 90%. *Die Verbindung war mit 4-Oxy-3,5-dimethyl-azobenzol*[12] *(V) identisch.*

$C_{14}H_{14}ON_2$. Ber. C 74,31, H 6,24, N 12,38.
Gef. C 74,52, H 6,49, N 12,05.

b) Analog verhielt sich das *4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan (IV)* bei der Kupplung mit *2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsulfat* in Eisessig nach der Vorschrift von *S. Skraup* und *K. Böhm.*[6] In einer Ausbeute von über 90% bildete sich das in orangeroten Nadeln kristallisierende

[11] Liebigs Ann. Chem. **356**, 164 (1907); Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1293 (1914).

[12] *K. v. Auwers* und *Th. Markowits*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2340 (1908).

2-Oxy-3,5-dimethyl-2',4'-dinitro-azobenzol (VI). Diese Verbindung schmolz nach wiederholter Kristallisation aus Eisessig bei 218°.

$C_{14}H_{12}O_5N_4$. Ber. N 17,72. Gef. N 18,07.

c) Das *2-Oxy-3,5-dimethyl-2',4'-dinitro-azobenzol (VI)* konnte auch bei der Kupplung des *4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohols (VII)* bzw. des *3,5-Dimethyl-phenols (VIII)* mit *2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsulfat* in Eisessig erhalten werden.

Als weiteres Spaltprodukt trat bei den Kupplungsversuchen nach 2a, 2b und bei der Umsetzung des 4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohols (VII) mit Diazoniumsalzen größere Mengen Formaldehyd auf.

3. Spaltung des 4,4'-Dioxy-3,3'-dioxymethyl 5,5'-dimethyl-diphenylmethans (IX).

1 g *Dialkohol IX* wurde in 35 ccm 10%iger wäßriger Natronlauge gelöst und mit der zur vollkommenen Spaltung nötigen Menge *Benzoldiazoniumchlorid*-Lösung umgesetzt. Durch Kristallisation des Reaktionsproduktes aus Cyclohexan konnten gelbe Nadeln vom Schmp. 95° gewonnen werden, die in allen Eigenschaften dem *2-Oxy-3-methyl-5-benzolazobenzylalkohol*[2] *(X)* entsprachen.

$C_{14}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 11,56. Gef. N 11,48.

4. *Spaltung des 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenylmethans (XI).*

1,14 g *Dioxydiphenylmethan XI* wurden in 30 ccm 10%iger wäßriger Natronlauge gelöst und mit *Benzoldiazoniumchlorid*-Lösung (dargestellt aus 0,93 g Anilin, 0,69 g Natriumnitrit und Salzsäure) gekuppelt. Das anfänglich ölige Rohprodukt erstarrte nach 12 Stunden kristallin. Aus verdünntem Alkohol kristallisierte die Verbindung in goldglänzenden Nadeln bzw. Plättchen und zeigte einen Schmp. von 129 bis 130°. Sie ist mit dem von *C. Liebermann* und *St. v. Kostanecki*[13] auf anderem Wege dargestellten *4-Oxy-3-methylazobenzol (XII)* identisch.

$C_{13}H_{12}ON_2$. Ber. N 13,20. Gef. N 13,03.

Sowohl hier als auch bei Versuch 3 trat als zweites Spaltprodukt Formaldehyd auf.

5. *Spaltung des 4,4'-Dioxydiphenyl-methans (XIII).*

1 g Dioxydiphenylmethan XIII wurde in 30 ccm 10%iger Natronlauge gelöst und mit der doppeltmolaren Menge Benzoldiazoniumchloridlösung versetzt. Nach dem Ansäuern schied sich der Azokörper XIV amorph ab und wurde aus Wasser bzw. Benzol umkristallisiert. Im Filtrat wurde Formaldehyd in reichlichen Mengen nachgewiesen. Die orangefarbenen Plättchen des 4-Oxyazobenzols (XIV)[14] schmolzen bei 154°.

$C_{12}H_{10}ON_2$. Ber. C 72,71, H 5,08. Gef. C 72,58, H 4,87.

[13] Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 131 (1884).

[14] *O. Wallach* und *L. Kiepenhauer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 2617 (1881).

6. *Spaltung des 4,4'-Dioxy-diphenyl-methylmethans (XV).*

Bei der Kupplung von XV (1 Mol) mit *Benzoldiazoniumsulfat*-Lösung (2 Mol) tritt sofort Reaktion unter Braunrotfärbung ein. Starker Geruch nach Acetaldehyd ist wahrnehmbar. Der gebildete Azokörper erwies sich als *p-Oxyazobenzol*[14] *(XVI)*; orangefarbene Prismen aus Alkohol, Schmp. 154°.

$C_{12}H_{10}ON_2$. Ber. C 72,71, H 5,08.
Gef. C 72,93. H 4,77.

Aus dem schwefelsauren Filtrat konnte mit einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Alkohol-Schwefelsäure Acetaldehyd als *Dinitrophenylhydrazon*[15] gefällt werden. Aus Alkohol gelbe Schüppchen, Schmp. 147°.

$C_8H_8O_4N_4$. Ber. N 24,99. Gef. N 24,73.

7. *Spaltung des 1,1-Bis-(4-oxy-3-methyl-phenyl)-cyclohexans (XVII).*

Der Cyclohexan-Abkömmling XVII kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid augenblicklich unter Rotfärbung der Lösung. Ein intensiver Geruch nach Cyclohexanon war wahrnehmbar. Das Kupplungsprodukt kristallisiert aus Cyclohexan bzw. verdünntem Alkohol in goldfarbigen Plättchen vom Schmp. 130 bis 130,5°, es erwies sich mit dem 4-Oxy-3-methyl-azobenzol[13] (XII) identisch.

$C_{13}H_{12}ON_2$. Ber. C 73,56, H 5,70.
Gef. C 73,72, 73,51, H 5,53, 5,79.

Das Cyclohexanon wurde im Filtrat mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin als Dinitrophenylhydrazon[16] gefällt. Gelbe Plättchen vom Schmp. 156,5 bis 157°.

$C_{12}H_{14}O_4N_4$. Ber. N 20,14. Gef. N 20,30.

8. *Spaltung des 6-Methyl-8-(4'-oxy-3',5'-dimethyl-benzyl)-2-phenyl-benzo-1,3-dioxans (XVIII).*

Die Verbindung XVIII reagierte mit *Benzoldiazoniumsulfat*-Lösung im alkalischen Medium augenblicklich unter Abscheidung eines amorphen Produktes. Durch Sublimation des Rohproduktes im Wasserstrahlvakuum zwischen 80 bis 90° konnte als Spaltprodukt lediglich das *4-Oxy-3,5-dimethyl-azobenzol*[12] isoliert werden. Aus verdünnter Essigsäure gelbe Nadeln vom Schmp. 95°.

$C_{14}H_{14}ON_2$. Ber. N 12,38. Gef. N 12,17.

---

[15] *Beilstein*, 4. Aufl. (1932), Bd. XV, S. 490.

[16] *W. Cocker, A. Lapworth* und *A. I. Peters*, J. chem. Soc. London **1931**, 1382.

Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen.

II. Mitteilung: Über Phenolphthalein.

Von

G. Zigeuner und E. Ziegler.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Dez. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jän. 1948.)

In unserer 1. Mitteilung[1] berichteten wir über das Verhalten von Dioxydiphenylmethanen gegenüber Diazoniumverbindungen, wobei jene, selbst bei Vorhandensein von freien Kernstellen, in die entsprechenden Oxyazobenzole und Carbonylverbindungen (Formaldehyd, Azetaldehyd, Cyclohexanon usw.) gespalten werden. Infolge der Analogie im Bau der Dioxy-diphenylmethane und des Phenolphthaleins war eine Spaltung des letzteren mit Diazoniumverbindungen zu erwarten. Die Resultate der Arbeiten, die auf diesem Gebiete vorliegen, stehen jedoch mit unserer Voraussage in Widerspruch.

B. Oddo[2] versuchte, die Konstitution des Phenolphthaleins mit Hilfe des Kupplungsvorganges im alkalischen Medium zu ergründen und fand bei Einwirken von Benzoldiazoniumchlorid neben einem bei 154° schmelzenden Produkt ein solches mit einem Schmp. von 235°, dem er die Konstitution eines symmetrisch gebauten Bisbenzolazophenolphthaleins (I) zuschrieb.

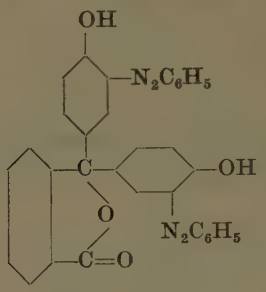
Im Gegensatz dazu behaupteten *P. Schestakoff* und *Th. Nocken*[3] unter anderen Versuchsbedingungen (stärkerer Überschuß an Alkali) ein an einem Kern zweifach gekuppeltes Phenolphthalein (II) mit einem Schmp. von 190° gefunden zu haben.

Wir vermuteten, daß das von *Oddo*[2] erhaltene, bei 154° schmelzende, von ihm jedoch nicht erkannte Produkt ein durch Spaltung des Phenol-

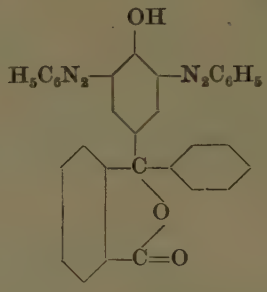
---

[1] Mh. Chem. **79**, 363 (1948).
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 969 (1914).
[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 331 (1914).

phthaleins entstandenes p-Oxyazobenzol (V) sei und fanden bei Nacharbeitung des Versuches unsere Annahme bestätigt. Da die Umsetzung mit Benzoldiazoniumchlorid nur in einem Ausmaß von etwa 25% in der von uns gewünschten Richtung verläuft, wandten wir bei unseren weiteren Untersuchungen das reaktionsfähigere p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid an.



I



II

Wir erhielten zunächst bei Einwirkung der doppeltmolaren Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf Phenolphthalein in 3%iger wäßriger Natronlauge ein Gemisch von Azokörpern, woraus nur die Isolierung des 4-(4′-Nitrobenzolazo)-phenols als Benzoat (VI) gelang. Das Auftreten von p-Nitrophenol und p-Nitrochlorbenzol, welche in einer Nebenreaktion durch Zersetzung des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid entstanden waren, erschwerte die Aufarbeitung des Rohproduktes bedeutend. Es gelang bei weiteren Versuchen durch besonders langsame Zugabe der Diazoniumlösung die unerwünschten Nebenreaktionen auf ein Mindestmaß herabzudrücken und auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Natriumsalze in Natronlauge das 4-(4′-Nitrobenzolazo)-phenol (VII) und das 2,4-Bis-(4′-Nitrobenzolazo)-phenol (VIII) zu isolieren. Eine Trennung der Azokörper gelang auch durch Sublimation im Vakuum, wobei das Monoprodukt VII in sehr reiner Form erhalten wurde, während das Diprodukt VIII zurückblieb.

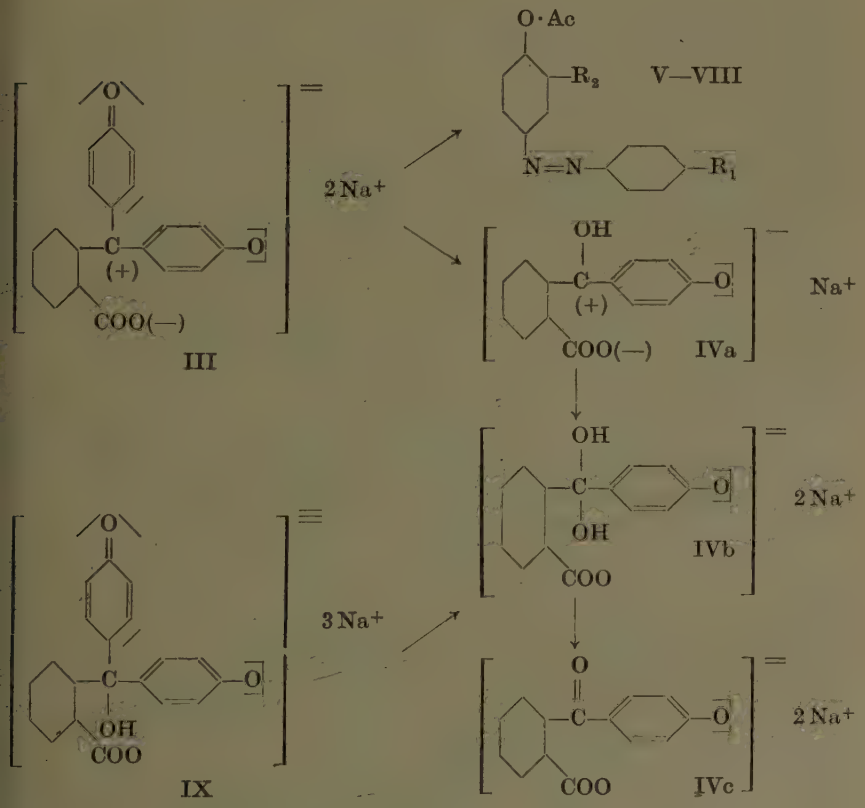
Bis zu welchem Grad die Spaltung eintrat, blieb nach diesen Resultaten noch offen. Bei Absprengung beider Phenolkerne in Form von Azokörpern wäre wohl die Bildung von Phthalsäure, bei Absprengung eines Phenolkernes hingegen jene der 2-(4′-Oxybenzoyl)-benzoesäure (IVc) zu erwarten gewesen. Bei Aufarbeitung der Filtrate bzw. Extraktion der durch Ansäuern der alkalischen Lösung erhaltenen Niederschläge mit Wasser, konnten wir eine bei 212 bis 213° unter Zersetzung schmelzende Substanz isolieren, die mit der von *P. Friedländer*[4] aus dem Oxim des Phenolphthaleins erhaltenen 2-(4′-Oxybenzoyl)-benzoesäure (IVc) identisch war. Bei einigen auf Grund der bisher gesammelten Er-

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 276 (1893).

fahrungen besonders exakt ausgeführten Versuchen wurden die als Spaltprodukte auftretenden Azokörper VII und VIII und die Benzophenoncarbonsäure IVc quantitativ erfaßt und durch die erhaltenen Mengen bewiesen, daß der Spaltungsvorgang vollständig verläuft.

Dieselben Ergebnisse erhielten wir bei der Kupplung des Phenolphthaleins in 10%iger Natriumcarbonatlösung und bei p_H 10,8.

Bei Nacharbeitung des Versuches von *Oddo*[2] konnten wir neben dem bereits erwähnten p-Oxyazobenzol ebenfalls die Benzophenoncarbonsäure IVc feststellen, und zwar in einer Menge, die auf eine Spaltung von ungefähr 25% schließen läßt.



V $R_1 = H$, $R_2 = H$, Ac = H.
VI $R_1 = NO_2$, $R_2 = H$, Ac = $OC.C_6H_5$.
VII $R_1 = NO_2$, $R_2 = H$, Ac = H.
VIII $R_1 = NO_2$, $R_2 = N_2C_6H_4NO_2$, Ac = H.

Die Bildung der Benzoylbenzoesäure IVc bei der Kupplung des gefärbten Dinatriumsalzes des Phenolphthaleins (III), das nach

R. Wizinger[5] als inneres Carbonsäuresalz vorliegt, ist verständlich. Analog der Deutung, die wir für die Spaltung von Dioxydiphenylmethanen gegeben haben,[1] tritt das Diazoniumkation unter Spaltung des Phenolphthaleins unter Bildung des 4-(4′-Nitrobenzolazo)-phenols (VII) an das einsame Elektronenpaar des p-chinoliden Kernes. Der Brückenkohlenstoff bindet gleichzeitig das Hydroxyl der Diazoniumbase. An das dadurch entstandene innere Carbonsäuresalz der Zwischenverbindung IVa lagert sich (ähnlich wie bei der Bildung der farblosen Triphenylcarbinolform des Phenolphthaleins IX) NaOH unter Entstehung der Geminolform der p-Oxybenzoylbenzoesäure IVb an, die unter Wasserabspaltung in die Benzophenoncarbonsäure IVc übergeht.

Gleichfalls tritt die Benzoylbenzoesäure IVc bei Spaltung der Carbinolform des Phenolphthaleins (IX) auf. Als Zwischenprodukt ist die Entstehung der Geminolform IVb anzunehmen, die sich unter Wasserabspaltung in die 4′-Oxybenzophenoncarbonsäure-(2) (IVc) umlagert.

Im Gegensatz zur Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf Phenolphthalein tritt bei Kupplung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid keine Reaktion mit freien Stellen des reaktionsfähigen Phenolkernes ein. Vielmehr entsteht bei der Umsetzung mit der äquimolaren Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid quantitativ das 4-(4′-Nitrobenzolazo)-phenol (VII). Das Auftreten des 2,4-Bis-(4′-Nitrobenzolazo)-phenols (VIII) ist auf eine Sekundärkupplung des 4-(4′-Nitrobenzolazo)-phenols (VII) mit überschüssigem Diazoniumsalz zurückzuführen.

Wie ein Orientierungsversuch ergab, wird das vic. m.-Xylenolphthalein, das wir aus 2,6-Dimethylphenol und Phthalsäureanhydrid aufbauten, mit 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsulfat leicht gespalten. Als Spaltprodukt wurde das 4-(2′,4′-Dinitrobenzolazo)-2,6-dimethylphenol isoliert.

Zusammenfassend ist zu sagen: Die Spaltung des Phenolphthaleins mit Benzoldiazoniumchlorid tritt nur zu etwa 25% ein. *Oddo*[2] gelang zwar die Trennung der Azokörper, jedoch nicht die Identifizierung des von uns als Spaltprodukt erkannten p-Oxyazobenzols (V). Als weiteres Spaltprodukt isolierten wir die 2-(4′-Oxybenzoyl)-benzoesäure (IVc).

Bei der Umsetzung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid wurde sowohl das gefärbte Dinatriumsalz III als auch die Carbinolform des Phenolphthaleins IX quantitativ gespalten.

Durch diese Befunde sind die Ansichten *Oddos*[2] bzw. *Schestakoffs*[3] über die Kupplungsfähigkeit substituierter Phenole, die wir hier wörtlich wiedergeben wollen, widerlegt.

„Ich[2] betonte besonders den diagnostischen Wert eines derartigen Reagens, welcher lediglich auf die Kernwasserstoffe einwirkt und den

[5] *R. Wizinger*, Organische Farbstoffe. Verlag: Ferd. Dümmler, Berlin u. Bonn 1933. S. 61.

Rest des Moleküls unverändert läßt und dessen Einwirkung sich bei einer Reaktionstemperatur von 0° vollzieht."

„Allen diesen Forderungen genügen die Diazoniumsalze, die bloß mit den Phenolkernen der Phthaleine in Kupplung treten; da ihre p-Stellungen substituiert sind, so müssen nach den *Kupplungsregeln*[3] die Azogruppen in die o-Stellen zu den OH-Gruppen treten."

Experimenteller Teil.

A. Kupplung des Phenolphthaleins mit Benzoldiazoniumchlorid.

3,2 g Phenolphthalein wurden in 90 ccm 3%iger Natronlauge gelöst und mit der äquimolaren Menge Benzoldiazoniumchlorid versetzt.

1. *p-Oxyazobenzol (V).*

Nach dem Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure wurde abgesaugt und der braune Niederschlag mit Wasser extrahiert. Die nach dem Abkühlen erhaltenen orangefarbenen Plättchen wurden mehrmals aus Benzol umkristallisiert und schmolzen bei 154°. Auch der Mischschmp. mit einem nach *A. Kekulé* und *C. Hidegh*[6] dargestellten p-Oxyazobenzol (V) zeigte denselben Wert.

2. *2-(4'-Oxybenzoyl)-benzoesäure (IVc).*

Die durch Filtrieren der Azokörper erhaltene Lösung wurde eingeengt. Nach dem Abkühlen schieden sich sechseckige, farblose Plättchen in einer Menge von ungefähr 0,5 g aus. Sie wurden aus Alkohol-Wasser umkristallisiert und schmolzen bei 212 bis 213° u. Zers. Der Mischschmp. wurde mit einer aus Phenolphthaleinoxim erhaltenen Benzophenoncarbonsäure IVc durchgeführt und lag gleichfalls bei 212 bis 213°.

$C_{14}H_{10}O_4$. Ber. C 69,42, H 4,16.
Gef. C 60,52, H 3,94.

B. Kupplung des gefärbten Dinatriumsalzes des Phenolphthaleins *(III)* mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid.

3,2 g Phenolphthalein wurden in 90 ccm 3%iger Natronlauge gelöst und sofort mit der doppeltmolaren Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid versetzt. Die dunkelrote Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der ausgeschiedene, braune, amorphe Niederschlag filtriert und getrocknet (Niederschlag A).

1. *4-(4'-Nitrobenzolazo)-phenol (VII).*

Die Fällung der Azokörper (A) wurde in Benzoylchlorid gelöst und mit 10%iger Natronlauge geschüttelt. Nach Lösen des so erhaltenen

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **3**, 234 (1870).

kristallinen Niederschlages in Azeton wurden durch fraktionierte Fällung mit Wasser und mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol orangefarbene Nadeln erhalten, die bei 195° schmolzen und mit dem nach *R. Meldola* und *W. A. Williams*[7] dargestellten Benzoat des 4-(4′-Nitrobenzolazo)-phenols (VI) identisch waren.

$C_{19}H_{13}O_4N_3$. Ber. C 65,70, H 3,77.
Gef. C 65,63, H 3,44.

Das 4-(4′-Nitrobenzolazo)-phenol (VII) selbst wurde einerseits durch Vakuumsublimation bei 200° aus dem Niederschlag der Azokörper (A) erhalten, anderseits gelang die Abtrennung vom 2,4-Bis-(4′-nitrobenzolazo)-phenol (VIII) auch durch Lösen des Niederschlages A mit starker Natronlauge in der Hitze und Abkühlen, wobei sich das Bis-benzolazoprodukt VIII als Natriumsalz abschied. Aus dem Filtrat wurde durch Ansäuern und mehrmaliges Umkristallisieren aus Trichloräthylen bzw. Toluol das 4-(4′-Nitrobenzolazo)-phenol (VII) in orangeroten Prismen erhalten, die bei 213 bis 214° schmolzen. Auch der Mischschmp. mit dem nach *E. Bamberger*[8] dargestellten Produkt lag bei der gleichen Temperatur.

$C_{12}H_9O_3N_3$. Ber. N 17,28. Gef. N 17,02.

2. *2,4-Bis-(4′-nitrobenzolazo)-phenol (VIII).*

Die Fällung der Azokörper (A) wurde in starker heißer Natronlauge gelöst und abgekühlt. Es schieden sich schöne Plättchen aus, die abfiltriert, in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wurden. Durch Umkristallisieren aus Tetrachloräthan bzw. Nitrobenzol erhielten wir dunkelbraune, feine Nadeln, die bei 278° schmolzen und mit dem von *E. Grandmougin, J. R. Guisan* und *H. Freimann*[9] aus Phenol und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid erhaltenen Produkt identisch waren.

$C_{18}H_{12}O_5N_6$. Ber. N 21,43. Gef. N 21,88.

3. *4′-Oxybenzophenoncarbonsäure-(2) (IVc).*

A. Die durch Filtrieren der Azokörper A erhaltene Flüssigkeit wurde auf etwa $^1/_5$ ihres Volumens eingeengt und abgekühlt. Nach mehreren Stunden kristallisierte die Benzophenoncarbonsäure IVc in schönen, sechseckigen Plättchen aus. Schmp. 212 bis 213° u. Zers.

B. Der Niederschlag A wurde mit Wasser extrahiert, die Lösung eingeengt, die nach mehreren Stunden sich abscheidenden Plättchen filtriert und aus Alkohol-Wasser umkristallisiert. Sie zeigten dieselben Eigenschaften wie das aus dem Phenolphthaleinoxim nach *P. Friedländer*[4] erhaltene Produkt und schmolzen gleichfalls bei 212 bis 213°.

[7] Chem. Zbl. **1899 II**, 1113.
[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 845 (1895).
[9] Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3453 (1907).

4. *Zersetzungsprodukte des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids.*

p-Nitrochlorbenzol wurde aus dem Filtrat der Azokörper A durch Wasserdampfdestillation erhalten. Farblose Nadeln vom Schmp. 83°. p-Nitrophenol wurde durch Sublimation des Niederschlages A bei 100° bzw. Einengen des Filtrates der Azokörper isoliert. Farblose Nadeln. Schmp. 113°.

5. *Quantitative Bestimmung der Spaltprodukte.*

a) Kupplung mit der äquimolaren Menge Diazoniumsalz.

3,2 g Phenolphthalein wurden in 90 ccm 3%iger Natronlauge gelöst und langsam mit der äquimolaren Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (dargestellt aus 2,77 g p-Nitroanilin, 1,4 g Natriumnitrit und 6 ccm konz. HCl) versetzt. Die Violettfärbung des Phenolphthaleins wurde erst gegen Schluß der Reaktion durch die Eigenfarbe des 4-(4′-Nitrobenzolazo)-phenols (VII) verdeckt. Es wurde vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, der erhaltene braune Niederschlag abgesaugt und aus dem Filtrat die Benzophenoncarbonsäure IVc in einer Ausbeute von 80% (2 g) erhalten. Die braune Fällung der Azokörper wurde aus Trichloräthylen umkristallisiert und das 4-(4′-Nitrobenzolazo)-phenol (VII) in einer Ausbeute von ebenfalls 80% (2 g) isoliert.

b) Kupplung mit der doppeltmolaren Menge Diazoniumsalz.

3,2 g Phenolphthalein wurden mit der doppeltmolaren Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gekuppelt. Die alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, das 2,4-Bis-(4′-nitrobenzolazo)-phenol (VIII) abgesaugt und aus Tetrachloräthan bzw. Nitrobenzol umkristallisiert (Ausbeute 3,2 g = 80%). Die Benzophenoncarbonsäure IVc wurde in der eben beschriebenen Weise in einer Ausbeute von 80% erhalten.

c) Kupplung mit der doppeltmolaren Menge Diazoniumsalz in 10%iger Natriumcarbonatlösung.

1,6 g Phenolphthalein wurden in 100 ccm 10%iger Natriumcarbonatlösung gelöst und mit einer mit Natriumbicarbonat neutralisierten doppeltmolaren Menge Diazoniumsalzlösung versetzt. Das 2,4-Bis-(4′-nitrobenzolazo)-phenol (VIII) schied sich sofort aus. Aufarbeitung und Ausbeute wie oben.

C. Kupplung der Carbinolform des Phenolphthaleins (IX).

3,2 g Phenolphthalein wurden in 100 ccm 10%iger Natronlauge gelöst. Nach ungefähr 5 Minuten trat weitgehende Entfärbung ein. Die Kupplung wurde mit der doppeltmolaren Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid durchgeführt. Aufarbeitung wie unter Versuch B., 5b. Ausbeute an Benzophenoncarbonsäure IVc 2 g = 80%; Ausbeute an 2,4-Bis-(4′-nitrobenzolazo)-phenol (VIII) 3,1 g = 80%.

D. Kupplung des vic. m-Xylenolphthaleins.

1. *Darstellung des vic. m-Xylenolphthaleins.*

1,75 g Phthalsäureanhydrid wurden mit der dreifach molaren Menge 2,6-Dimethylphenol und 1,4 g konz. Schwefelsäure 10 Stunden bei 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung des überschüssigen Xylenols mit Wasser ausgekocht und noch mehrmals mit heißem Wasser gewaschen. Durch Lösen mit 4%iger Natronlauge und Fällen mit Essigsäure wurde ein gelbbraune, amorphe Masse gewonnen, die durch Kochen mit Tierkohle in Alkohol gereinigt wurde. Aus dem Filtrat kristallisierten nach Wasserzusatz farblose Balken, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser bei 256° schmolzen.

$C_{24}H_{22}O_4$. Ber. C 76,98, H 5,92.
Gef. C 76,80, H 5,94.

2. *Spaltung des vic. m-Xylenolphthaleins.*

1 g vic. m-Xylenolphthalein wurde in Eisessig gelöst und mit der äquimolaren Menge 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsulfat versetzt. Die Kupplung trat augenblicklich unter Dunkelbraunfärbung ein. Nach Wasserzusatz schied sich das 4-(2′-4′-Dinitrobenzolazo)-2,6-dimethylphenol in orangefarbenen Nadeln ab, die mehrmals aus Eisessig umkristallisiert wurden und bei 218° schmolzen. Sie waren mit dem von uns[1] schon früher durch Kupplung des 2,6-Dimethylphenols mit 2,4-Dinitrobenzoldiazoniumsulfat erhaltenen Produkt identisch.

$C_{14}H_{12}O_5N_4$. Ber. C 53,16, H 3,83.
Gef. C 52,87, H 3,60.

Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica.

IX. Mitteilung: Hemmung der Aktivität kristallisierter Katalase aus Rinderleber durch Chinone und Indophenole.

Von

O. Hoffmann-Ostenhof und **S. Gierer.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. Jän. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jän. 1948.)

In einer früheren Mitteilung[1] berichteten wir über die von Chinonen auf die Aktivität eines verhältnismäßig rohen Blutkatalasepräparates ausgeübten Hemmwirkungen. Analoge Experimente mit Indophenolen, die weitgehend ähnliche Ergebnisse zeitigten, wurden an einer anderen Stelle publiziert.[2] Durch die Ungunst der Zeitverhältnisse war es uns damals nicht möglich, unsere Versuche mit hochgereinigten Katalasepräparaten, wie z. B. kristallisierter Pferde- oder Rinderleberkatalase, zu verifizieren, da zum damaligen Zeitpunkt die für die Darstellung dieser Präparate notwendigen Mengen Pferde- oder Rinderleber in Wien nicht erhältlich waren. Dadurch konnte auch nicht entschieden werden, ob die von uns beschriebenen Effekte tatsächlich für die Katalase spezifisch sind oder auf Verunreinigungen beruhen, wenn auch letzteres durch die gute Reproduzierbarkeit unserer Ergebnisse unwahrscheinlich erschien. Die auf Grund unserer damaligen Versuche aufgestellten theoretischen Betrachtungen[3] waren deshalb solange nicht ausreichend fundiert, als die Experimente nicht mit dem hochgereinigten Enzym reproduziert wurden.

Vor einigen Monaten konnten wir das für eine kleine Menge kristallisierter Katalase notwendige Quantum Rinderleber erhalten. In der

[1] Mh. Chem. **76**, 319 (1947).
[2] Exper. **3**, 108 (1947).
[3] Exper. **3**, 152 (1947).

vorliegenden Mitteilung sollen nun die Ergebnisse wiedergegeben werden, die bei den Hemmungsversuchen mit Chinonen und Indophenolen auf die kristallisierte Rinderleberkatalase, bzw. auf die durch sie bewirkte Zersetzung von Wasserstoffperoxyd, erhalten wurden.

Methodik.

Die Herstellung des für die Versuche verwendeten kristallisierten Ferments erfolgte nach der Vorschrift von *Sumner* und *Dounce*[4] aus 2 kg frischer Rinderleber durch fraktionierte Fällung mit vorgereinigtem Dioxan, Auflösen des aktiven Präzipitats in wenig Wasser und Dialyse im Pergamentschlauch gegen destilliertes Wasser nach vorhergehender Zerstörung des Glykogens durch Zugeben einer kleinen Menge von Speichel. Die so erhaltenen Kristalle wurden umgefällt und einer weiteren Dialyse unterzogen, worauf sich schöne prismatische Kristalle bildeten, deren *Kat. f.* (Katalasefähigkeit nach *Euler* und *Josephson*[5]) unter den üblichen Bedingungen etwa 30000 betrug, was den von *Sumner* und *Dounce*[4] angegebenen Werten entspricht.

Die für die Versuche verwendete Fermentlösung wurde durch Auflösen einiger kleiner Kristalle in etwas Phosphatpufferlösung von p_H 7,4 hergestellt und durch Verdünnung mit destilliertem Wasser auf die gewünschte Konzentration gebracht. Bei ständiger Aufbewahrung im Eisschrank war sie ohne nennenswerte Aktivitätseinbuße einige Tage lang gut haltbar.

Die Hemmungsversuche wurden in zwei verschiedenen Versuchsserien durchgeführt.

Bei der *ersten* Serie wurde *keine* Inkubationszeit zur Reaktion des Ferments mit dem Hemmkörper vorgeschaltet, sondern Enzym, Hemmkörper und Substrat zusammen angesetzt.

Ansatz: 2 ccm Fermentlösung
10 ccm H_2O_2-Lösung
5 ccm 1/5-n Phosphatpufferlösung ($p_H = 7$)
5 ccm Lösung des Hemmstoffes (bzw. H_2O in Kontrollversuchen).

Sämtliche Lösungen wurden vor dem Ansatz auf Versuchstemperatur gebracht. Der Versuch wurde im Thermostaten bei 20° durchgeführt. Nach genau 10 Min. Reaktionszeit wurde die enzymatische Zersetzung durch Zugabe von 10 ccm 10%iger Schwefelsäure abgestoppt und nicht umgesetztes Wasserstoffperoxyd jodometrisch titriert. Die Berechnung der Hemmung erfolgte in üblicher Weise.

Bei der *zweiten* Serie schalteten wir eine Inkubationszeit ein, um dem Ferment Gelegenheit zu geben, mit dem Hemmstoff zu reagieren; wir setzten daher die Substratlösung erst 10 Min. nach Ansatz der übrigen Reaktionsteilnehmer zu. Sonst wurde völlig gleichartig wie oben beschrieben gearbeitet.

Ergebnisse.

Bei den ersten Versuchen mit dem kristallisierten Enzym erhielten wir im allgemeinen bedeutend niedrigere Hemmwerte als mit dem rohen Blutkatalasepräparat. Wir konnten aber dann beobachten, daß die perzentuelle Hemmung der Reaktion von der *Fermentkonzentration* ab-

[4] J. biol. Chemistry **121**, 417 (1937); **127**, 439 (1939).
[5] Liebigs Ann. Chem. **452**, 158 (1927).

hängt. Abb. 1 zeigt diese Verhältnisse für den Fall des relativ stark wirksamen Phenol-indo-o-kresols. Als Abszisse ist hier die Fermentkonzentration (bzw. der ihr proportionale Wirkungswert der betreffenden

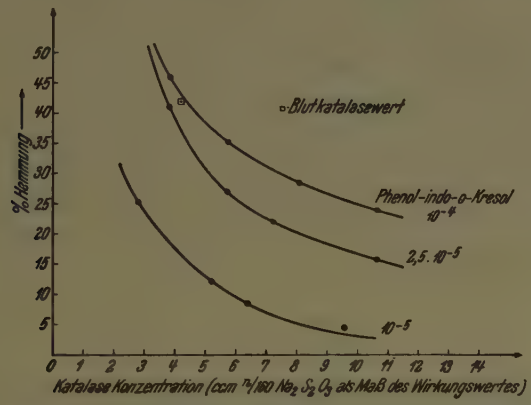


Abb. 1. Abhängigkeit der perzentuellen Hemmung von der Fermentkonzentration (kristall. Leberkatalase).

Fermentlösung, gemessen in Kubikzentimeter verbrauchte n/160 $Na_2S_2O_3$) als Ordinate die perzentuelle Hemmung aufgetragen. Die Meßpunkte waren bei strikter Einhaltung der Reaktionsdauer (10 Min.) vor allem bei höheren Fermentkonzentrationen sehr gut reproduzierbar, während bei geringeren Fermentaktivitäten die Meßgenauigkeit wegen zu geringer

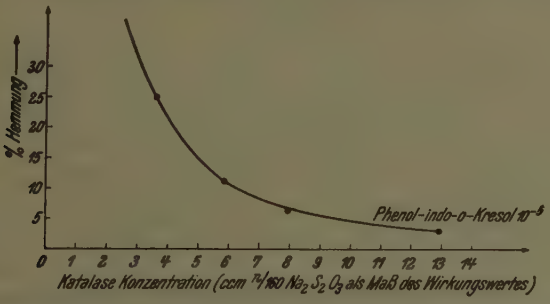


Abb. 2. Abhängigkeit der perzentuellen Hemmung von der Fermentkonzentration (Blutkatalasepräparat).

Titrationswerte leidet. Wie man sieht, steigt mit der Verdünnung der Katalase bei allen drei untersuchten Hemmstoffkonzentrationen die perzentuelle Hemmung stark an, um bei Konzentrationen, die etwa denjenigen bei unseren seinerzeitigen Blutkatalaseversuchen entsprechen, auch die dort gefundene Höhe zu erreichen. Bei einem entsprechenden Versuch mit einem Blutkatalasepräparat konnte festgestellt werden, daß auch in diesem Fall die Hemmwerte Funktionen der Enzymkonzentration sind (vgl. Abb. 2).

Dieselbe Abhängigkeit der perzentuellen Hemmung von der Fermentkonzentration konnten wir auch bei allen von uns seinerzeit auf ihre Hemmwirkung auf Blutkatalase untersuchten Chinonen und Indophenolen nachweisen (vgl. z. B. Abb. 3), wenn auch bei Substanzen mit besonders hohem positivem Oxydations-Reduktionspotential Abweichungen von der erwarteten Kurvengestalt festzustellen waren, was wir der Tatsache zuschreiben, daß diese Hemmstoffe teilweise bei der jodometrischen Titration des Substrates miterfaßt werden. Diese Komplikation läßt sich auch durch Anbringung einer entsprechenden Korrektur nicht völlig ausschalten, da diese Redoxsysteme sich mit dem Wasserstoffperoxyd in

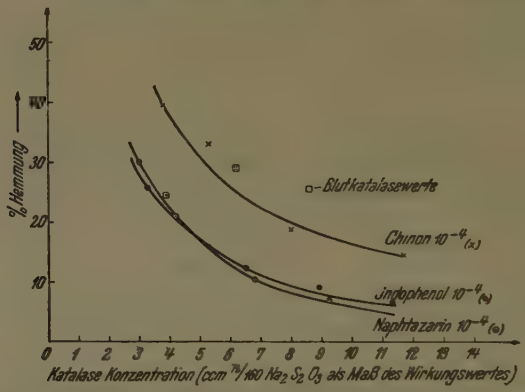


Abb. 3. Abhängigkeit der perzentuellen Hemmung durch verschiedene Inhibitoren von der Fermentkonzentration (kristall. Leberkatalase).

ein bestimmtes Redoxgleichgewicht setzen, so daß je nach Menge des noch vorhandenen H_2O_2 das erforderliche Korrekturglied verschieden wäre. Bei Konzentrationen des Hemmstoffs unter 10^{-4} kann diese Wechselwirkung und damit die Störung der jodometrischen Titration vernachlässigt werden.

Neben Chinonen und Indophenolen wurde noch eine Reihe weiterer redoxaktiver Substanzen untersucht. Porphyrexid und Porphyrindin, Substanzen mit besonders hohem Redoxpotential, ergaben wohl merkliche Hemmungswerte; diese waren aber auffallend schlecht reproduzierbar und außerdem konnte keine entsprechende Abhängigkeit der perzentuellen Hemmung von der Fermentkonzentration wie bei Chinonen und Indophenolen nachgewiesen werden. In 10^{-4}-molarer Lösung bei p_H 7 war von allen sonst noch untersuchten Substanzen nur noch das Pyocyanin ein wenn auch schwach wirksamer Inhibitor. Als vollkommen unwirksam erwiesen sich die folgenden Verbindungen: Methylenblau, Toluylenblau, Gallocyanin, Neutralrot, Ponceau 2 R, Methylrot, Alkaliblau, Safranin, Malachitgrün, Chrysoidin, Methylviologen, Benzylviologen und Betain-

viologen — alles Substanzen, deren Redoxpotential bei p_H 7 schon ziemlich niedrig ist. (Hierzu muß bemerkt werden, daß nach *Alexejew* und *Russinowa*[6] Methylenblau bei niedrigerem p_H die Aktivität der Blutkatalase gegenüber Wasserstoffperoxyd hemmt; eine Nachprüfung dieser Angabe wurde von uns nicht vorgenommen.)

Die p_H-Abhängigkeit der Hemmwirkung durch Chinone und Indophenole ergab sich bei unseren jetzigen Versuchen als völlig übereinstimmend mit den mit Blutkatalase erhaltenen Werten.

Die Versuchsserie unter Einschaltung einer Inkubationszeit ergab Werte, die mit den entsprechenden ohne Inkubationszeit erhaltenen völlig übereinstimmen. Es war nicht möglich, durch Zusatz von Reduktionsmitteln (Sulfit, Dithionit, Viologene) die durch Chinone oder Indophenole erzielte Hemmung der Katalaseaktivität aufzuheben.

Diskussion.

Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen unsere seinerzeit[3] ausgesprochene Vermutung, daß die von uns an den ungereinigten Blutkatalasepräparaten beobachteten Hemmungserscheinungen nicht als Folgeerscheinung der Verunreinigungen der Enzympräparate angesprochen werden dürfen, sondern für die Katalase selbst spezifisch sind. Bemerkenswert ist hier die große Abhängigkeit der Hemmwerte von dem Wirkungswert der Fermentlösung, d. h. also auch von der Fermentkonzentration, obwohl die Katalase selbst in den konzentriertesten Lösungen noch immer um etwa fünf Zehnerpotenzen verdünnter vorliegt als die angewandten Hemmstoffe der Indophenol- oder Chinonreihe.

Über die Wirkungsweise dieser Hemmstoffe, bzw. allgemein über den Mechanismus der Katalasewirkung hat der eine von uns kürzlich[3] eine Vorstellung entwickelt, an der mit Rücksicht auf die hier berichteten Ergebnisse nichts zu ändern ist. Trotz der Einwände, die insbesondere von *Theorell* und *Stern*[7] gegen die Annahme eines Wertigkeitswechsels der Eisenatome im Katalasemolekül während der katalatischen Wirkung gemacht wurden, erscheint uns dieser Erklärungsversuch allein geeignet, die von uns beschriebenen Hemmungserscheinungen zwanglos zu deuten. Wir sind uns dabei völlig dessen bewußt, daß unsere Methodik gegenüber der von *Chance* im Laboratorium von *Theorell* entwickelten ihre Nachteile aufweist; trotzdem glauben wir, daß wir auch mit unseren Titrationen, welche — mit alleiniger Ausnahme der Hemmstoffe mit extrem hohem Oxydationspotential — gut reproduzierbare Kurven ergeben, brauchbare Resultate erzielen können.

---

[6] Bull. Inst. Rech. biol. Perm **6** (1928); Chem. Zbl. **1929** II, 2055.

[7] Diskussion zum Vortrag von *H. Theorell*, VI. Kongreß für experimentelle Zellforschung, Stockholm, Juli 1947.

Unsere Beobachtungen ermöglichen zwar grundsätzlich eine kinetische Analyse der Hemmreaktion, von der wir aber zunächst noch absehen wollen, u. a. auch deswegen, weil außer der eigentlichen Hemmung der Katalaseaktivität durch die Inhibitoren augenscheinlich auch noch andere Reaktionen für die vorliegenden Ergebnisse eine Rolle spielen können; es sei hier insbesondere auf die schon nachgewiesene Reoxydation des im Verlauf der Hemmungsreaktion etwa gebildeten Hydrochinons zu Chinon durch das Substrat hingewiesen. Dafür, daß die Hemmungsreaktion sehr schnell, vielleicht augenblicklich vonstatten geht, sprechen die übereinstimmenden Resultate mit und ohne Inkubationszeit; auch dieser Befund paßt gut zu unserer Vorstellung einer Ionenreaktion.

Es sei uns gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* für sein Interesse und seine Anregungen bei dieser Arbeit unseren Dank auszusprechen.

Anmerkung bei der Korrektur: Erst nach der Einsendung dieser Arbeit erschienen ausführliche Veröffentlichungen von *H. Theorell*[8] und *B. Chance*[9] über die von diesen Autoren mit Hilfe einer verfeinerten *Hartridge-Roughton-Millikan*-Technik durchgeführten Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus der Katalase. Ohne sich mit den erhaltenen Ergebnissen und daraus gezogenen Schlußfolgerungen weiter auseinandersetzen zu wollen, soll hier nur ausgeführt werden, daß diese Autoren die Vorstellung eines Wertigkeitswechsels des Katalaseeisens auf Grund ihrer Versuche ablehnen. Die ansonsten sehr einleuchtenden Hypothesen der Autoren, die durch experimentelle Befunde wohl gestützt sind, scheinen aber keine Möglichkeit zur Erklärung der von uns geschilderten Hemmungserscheinungen zu bieten.

Eine Klärung dieser Fragen wäre wohl nur bei Wiederholung unserer Versuche in der Apparatur von *Chance* zu erreichen, wozu uns aber derzeit leider die Hilfsmittel fehlen.

Zusammenfassung.

Die seinerzeit an Blutkatalase mit Chinonen und Indophenolen gefundenen Hemmungserscheinungen wurden unter Verwendung kristallisierter Rinderkatalase reproduziert. Es wurden den früheren Untersuchungen entsprechende Werte erhalten. Bemerkenswert ist eine neu gefundene *starke Abhängigkeit* der Hemmwirkung von der *Fermentkonzentration*. Die Hemmungsreaktion stellt sich mit unmeßbarer Geschwindigkeit ein, was zu der Annahme einer Ionenreaktion paßt.

[8] Exper. **4**, 100 (1948).
[9] Nature **161**, 914 (1948).

Ein Beitrag zur Kenntnis ternärer Phosphorlegierungen.

Von

H. Nowotny und E. Henglein.[1]

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. Jän. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Febr. 1948.)

Die Phosphide der Metalle aus der Eisengruppe bzw. der zu dieser benachbarten Übergangsmetalle weisen mehrere charakteristische Regelmäßigkeiten auf, die bereits eingehend behandelt wurden.[2] Auffallend ist die weitgehende Isotypie der entsprechenden „Subphosphide"[3] mit einer Zusammensetzung Me_3P und Me_2P.[4] Eine Ausnahme bildet das System Co-P, in dem keine Phase Me_3P besteht; außerdem kristallisiert Co_2P nicht im C 22-Typ, sondern in einem im Vergleich zu diesem etwas verwackelten Gitter.[5] Nicht völlig geklärt scheinen die Verhältnisse betreffend Cr_2P zu sein. Während wir diese Phase nicht nachweisen konnten,[6] nehmen *R. Vogel* und *G. W. Kasten*[7] auf Grund der thermischen Analyse des Zustandsdiagrammes Cr-Fe-P eine solche an, obwohl diese Autoren einen unmittelbaren Nachweis für die Existenz eines Cr_2P nicht bringen. Sie bemerken, daß wegen des hohen P-Gehaltes Legierungen gemäß dieser Zusammensetzung sich nicht herstellen ließen. Nach Untersuchungen von *E. Faller* und *W. Biltz*[8] gilt das Bestehen von Cr_2P für gesichert. Die schematische Wiedergabe des Röntgenogrammes, das diese für Cr_2P erhalten, läßt keine Isotopie mit der C 22-Struktur erkennen.

---

[1] Vgl. *H. Nowotny*, Naturwiss. **26**, 631 (1938).

[2] *H. Nowotny*, Z. Elektrochem. **49**, 254 (1943).

[3] Bezeichnungsweise nach *W. Biltz*, vgl. etwa, Z. anorg. allg. Chem. **238**, 95 (1938).

[4] Me bedeutet Metall.

[5] *H. Nowotny*, Z. anorg. allg. Chem. **254**, 31 (1947).

[6] *H. Nowotny* und *E. Henglein*, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 14 (1938).

[7] *R. Vogel* und *G. W. Kasten*, Arch. Eisenhüttenwes. **12**, 287 (1939).

[8] *E. Faller* und *W. Biltz*, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 209 (1941).

Die Vermutung liegt dabei nahe, daß die nach dem Befund von *Vogel* und *Kasten* ziemlich hochschmelzende (nach Extrapolation über 1600°) Phase Cr_2P im C 22-Gitter nur dann kristallisiert, wenn ein kleiner Teil der Cr-Atome durch Fe ausgetauscht wird. So ist auch das Kobalt enthaltende Mineral Schreibersit $(Fe, Ni, Co)_3P$, das sich durch sein natürliches Vorkommen in Meteoriten auszeichnet, mit Fe_3P isotyp.[9] In Anbetracht der Tatsache, daß in den besagten Phasen eine bemerkenswerte Austauschbarkeit der Metalle möglich ist, sowie wegen der Bedeutung des Phosphors in der Metallurgie des Eisens, war es von Interesse, ein systematisches Studium der Dreistoffsysteme in Angriff zu nehmen. Da nach *B. Steenberg*[10] die benachbarte Phase Cu_3P eine zu Fe_3P zwar nicht isotype, aber sehr verwandte Struktur besitzt, haben wir die kupferhaltigen Subphosphide in die Untersuchung mit einbezogen. Es wurde deshalb der Aufbau bei 25 und 33,3 At% P in den Dreistoffsystemen: Cr-Mn-P, Cr-Fe-P, Cr-Ni-P, Mn-Fe-P, Mn-Ni-P, Fe-Ni-P, Cr-Cu-P, Mn-Cu-P, Fe-Cu-P und Ni-Cu-P näher betrachtet.

Herstellung der Proben.

Dies geschah nach Zusammenmischen der Pulver in molaren Verhältnissen in der früher beschriebenen Weise.[11] Das Aufheizen (bis 1200°) vollzog sich sehr langsam (70 Stunden), desgleichen die Abkühlung. Die meisten der so hergestellten Legierungen zeigten äußerlich eine vollkommen gleichmäßige Beschaffenheit und hatten metallisches Aussehen. Der andere Teil der Proben war dagegen grob, heterogen und hatte den Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht; insbesondere galt dies für die chromhaltigen Legierungen. Diese ließen sich überdies wegen der Reaktionsträgheit von Chrom und Phosphor nur durch stufenweise Zulegierungen herstellen. Im Falle des Systems Cr-Cu-P gelingt es selbst durch diese Maßnahme nicht, eine homogene Probe der Zusammensetzung 50 At% Cr; 16,6 At% Cu; 33,3 At% P zu erhalten, vermutlich wegen der hier bestehenden Mischungslücke im Randsystem Chrom-Kupfer.

Als Ausgangsstoffe benutzten wir Merck-Fabrikate; Chrommetall mit 0,5% Fe, 0,5% Al, 0,3% Si und 0,05% C; Mangan mit mindestens 97% Mn (Rest vorwiegend Eisen und Kieselsäure sowie 0,08% S) reinstes „Ferrum reductum"; reinstes, im Wasserstoff reduziertes Nickel (kobaltfrei) sowie Elektrolytkupfer p. a. Der verwendete rote Phosphor hatte etwa 0,05% in HNO_3 unlösliche Anteile, sowie Spuren von Eisen, Arsen und Chlorid.

---

[9] *F. Heide, E. Herschkowitsch* und *E. Preuß*, Chem. d. Erde **7**, 483 (1932).
[10] *B. Steenberg*, Ark. för Kem. Mineral. Geol. B. **12A**, Nr. 26 (1938).
[11] *O. Årstad* und *H. Nowotny*, Z. phys. Chem. Abt. B **38**, 356 (1937).

Die Untersuchung der Dreistoffsysteme.

Die einzelnen Phasen in den so erhaltenen Legierungen wurden jeweils auf Grund von Pulveraufnahmen identifiziert.

Cr-Mn-P: Der Röntgenbefund auf dem Schnitt Cr_3P-Mn_3P spricht für eine vollkommene Mischreihe zwischen Cr_3P und Mn_3P, da die Probe mit 50 Mol% Mn_3P völlig homogen ist (Abb. 1) und das Röntgenogramm der Probe mit 25 Mol% Mn_3P ebenfalls fast nur die Linien des Me_3P-Gitters zeigt. Eine weitere Legierung, die aus einer Mischung von 75 Mol% Mn_3P und 25% Cr_3P hergestellt wurde, war sicherlich nicht im Gleichgewicht. Diese Probe enthielt nämlich noch praktisch unverändertes Cr_3P und die Phase Me_2P. Die Nichtgleichgewichte werden auf der Manganseite zweifellos durch das Bestehen der stabilen Me_2P-Phase begünstigt, aus der sich nur sehr träge durch peritektische Umsetzung die Phase Mn_3P bildet.

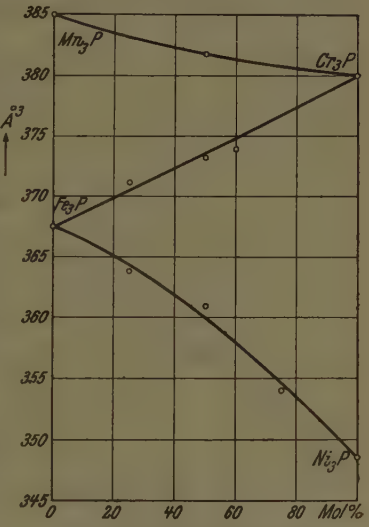


Abb. 1. Verlauf des Volumens der El.-Zelle bei Me_3P-Mischkristallen.

Auf dem Schnitt mit 33,3 At% P lassen die Röntgenogramme der Legierungen mit 75 Mol% Mn_2P nur die Linien des C 22-Typs erkennen. Die Proben mit 25 und 50 Mol% Mn_2P enthalten ebenfalls in der Hauptsache das C 22-Gitter, daneben erscheinen schwach die Linien einer Me_3P-Phase, die weitgehend mit Cr_3P übereinstimmt. Demnach hat sich hier die Phase Cr_2P nicht gebildet. Da die Gitterkonstanten von $(Mn, Cr)_2P$ bei den Proben mit 25 bzw. 50 Mol% Mn_2P nur sehr ungenau zu bestimmen waren, kann die Grenzkonzentration nicht genauer angegeben werden; sie dürfte nahe 50% liegen. Extrapoliert man nun das Zellenvolumen des $(Mn, Cr)_2P$-Mischkristalls, so ergibt sich für die fiktive, isotype Cr_2P-Phase: $V = 107$ Å³.

Cr-Fe-P: Die auf dem Schnitt Cr_3P-Fe_3P liegenden Legierungen mit 25, 50 und 60% Cr_3P sind nach dem Röntgenogramm homogen. Bei einer Probe mit 75% Cr_3P war keine Gleichgewichtseinstellung erreicht; sie enthielt neben einem $(Cr, Fe)_3P$-Mischkristall und einer nicht identifizierbaren Phase noch freies Chrom. Abb. 1 gibt die Volumina der Elementarzellen von $(Cr, Fe)_3P$ wieder, aus deren Verlauf auf eine lückenlose Mischreihe geschlossen werden kann. Der Schnitt bei 33,3 At% P ist insofern bemerkenswert, als der Gang der Gittervolumina von $(Cr, Fe)_2P$

wieder eine fast vollkommene Mischreihe nahelegt, obwohl die zu C 22-isotype Cr_2P-Struktur fehlt (Abb. 2). Die Mischkristallgrenze muß nahe Cr_2P liegen (zwischen 75 und 100 Mol% Cr_2P).

Die Gitterkonstanten für Fe_2P mußten neu bestimmt werden, da sich mit den von *G. Hägg*[12] bestimmten Werten stets ein im Vergleich zum Mischkristall viel zu kleines Volumen der Elementarzelle ergab. Wir fanden: $a = 5{,}93_0$; $c = 3{,}45_3$ Å und $c/a = 0{,}588_5$. Vergleicht man die Raumerfüllung bei den verschiedenen isotypen C 22-Gittern, so ist ebenfalls für das Volumen des Elementarkörpers von Fe_2P ein höherer Wert als der nach *Hägg* errechnete zu erwarten.

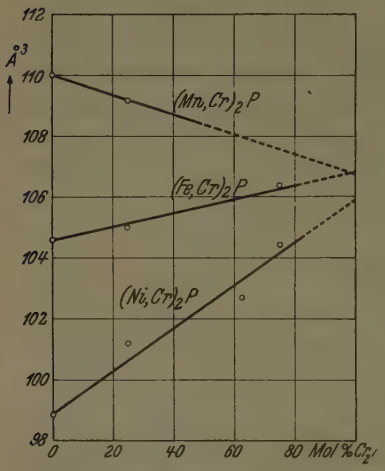


Abb. 2. Verlauf des Volumens der El.-Zelle bei Me_2P-Mischkristallen.

Für ein im C 22-Typ kristallisierendes (fiktives) Cr_2P-Gitter kann man nunmehr extrapolierte Werte zugrunde legen: $a = 5{,}98$ und $c = 3{,}44$ Å. Das entsprechende Volumen der Elementarzelle würde rund 106,7 Å³ betragen in guter Übereinstimmung mit dem vorhergehenden Wert.

Da einerseits auch die reinen Metalle Chrom und Eisen bei hohen Temperaturen lückenlos ineinander übergehen[13] und die beiden Verbindungen CrP und FeP isotyp sind, hat man für das Dreistoffsystem Cr-Fe-P bis zu Gehalten von 50 At% P sehr einfache Verhältnisse zu erwarten. Das Ergebnis bestätigt demnach weitgehend die von *Vogel* und *Kasten* gefundenen Mischkristallreihen Cr_3P-Fe_3P und Cr_2P-Fe_2P.

Cr-Ni-P: Auf dem Schnitt mit 25 At% P gelang es nicht, einwandfreie Legierungen herzustellen. In keinem Fall entsprachen die erhaltenen Proben dem Gleichgewichtszustand. In den Proben mit 25 und 75 Mol% Cr_3P war noch freies, nicht reagiertes Chrom vorhanden. Die Legierung mit 50 Mol% Cr_3P bestand aus Me_2P und einer nicht identifizierbaren Phase. Ob letztere — für eine damit isotype im System Cr-Fe-P bestehende Phase liegen ebenfalls Anzeichen vor — bei Erreichung des Gleichgewichts stabil ist, muß eingehenderen Untersuchungen vorbehalten bleiben. Da das Röntgenogramm der Legierung mit 25 At% Cr_3P zweifelsfrei auch das Me_3P-Gitter erkennen läßt, dürfte auch hier eine merkliche Mischbarkeit Cr_3P-Ni_3P bestehen.

---

[12] *G. Hägg*, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis IV, 7, 26 (1929).

[13] Siehe *M. Hansen*, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Springer-Verlag, Berlin 1936.

Nach dem Röntgenbefund der Proben auf dem Schnitt Ni_2P-Cr_2P liegt wieder eine weitgehende Mischbarkeit vor. Einige schwache Linien des Röntgenogrammes rühren im Falle der Probe mit 75 Mol% Ni_2P von der Ni_7P_3-Phase her; in den Legierungen mit 25 bzw. 50 Mol% Ni_2P ist noch etwas Chrom vorhanden (ungenügende Reaktion). Der Gang des Volumens für das $(Ni, Cr)_2P$-Gitter geht aus Abb. 2 hervor, wobei für Ni_2P neu bestimmte Gitterkonstanten zugrunde gelegt sind ($V = 98{,}8$ Å^3). Der Wert bei 25 Mol% Cr_2P ist unsicher. Die Extrapolation des Volumens für ein isotypes Cr_2P führt auf rund 106 Å^3. Als Zellenvolumen für ein im C 22-Typ kristallisierendes Cr_2P ergibt sich aus den drei Extrapolationen: $V = 106{,}5$ Å^3.

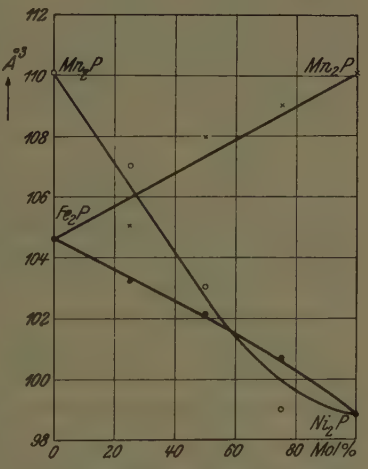


Abb. 3. Verlauf des Volumens der El.-Zelle bei Me_2P-Mischkristallen.

Mn-Fe-P: Eine Legierung mit 75 Mol% Fe_3P und 25 Mol% Mn_3P ist homogen und besteht aus einem $(Fe, Mn)_3P$-Mischkristall, dessen Zellenvolumen mit 370,8 Å nahe dem linear interpolierten Wert liegt. Bei zwei weiteren Proben auf diesem Schnitt war die peritektische Reaktion $S + Me_2P = Me_3P$ noch nicht abgelaufen. Diese Legierungen enthielten dementsprechend in der Hauptsache einen $(Mn, Fe)_2P$-Mischkristall. Auf dem Schnitt Mn_2P-Fe_2P findet man stets das Gitter des C 22-Typs. Die Vermessung der Diagramme macht hier wegen der diffusen Linien einige Schwierigkeiten; jedoch liegen die Durchschnittswerte der Interferenzen des $(Mn, Fe)_2P$-Mischkristalls eindeutig zwischen jenen von Mn_2P einerseits und Fe_2P anderseits. Am Bestehen einer lückenlosen Mischreihe ist, wie Abb. 3 erkennen läßt, nicht zu zweifeln.

Mn-Ni-P: Bezüglich des Schnittes bei 25 At% P liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie im vorstehend besprochenen System. Die Probe mit 25 Mol% Ni_3P enthält wieder in der Hauptsache die Me_2P-Phase (C 22-Typ). Dagegen zeigt das Röntgenogramm der Probe gemäß einer Zusammensetzung $Mn_{1,5}Ni_{1,5}P$ neue Linien, die nicht durch Interferenzen von Phasen der Randsysteme erklärt werden können. Da sich die Linien einer einheitlichen, hexagonalen Phase gut zuordnen lassen, scheint hier jedenfalls ein lückenloser Übergang Mn_3P-Ni_3P nicht zu bestehen. Die sicherlich nicht im Gleichgewicht befindliche Probe mit 75 Mol% Ni_3P besteht neben einem $(Mn, Ni)_2P$-Mischkristall (C 22-Typ) aus einer Phase, deren Gitter eng mit der C 22-Struktur zusammenhängt. Möglicherweise handelt es sich hier um ein ähnliches metallisches Trägergitter, jedoch

mit weniger als 33,3 At% P. Die Legierungen auf dem Schnitt Mn_2P-Ni_2P sind praktisch homogen und lassen auf eine lückenlose Mischkristallreihe schließen. Einige schwache Linien rühren hier von der Ni_7P_3-Phase her. In Abb. 3 sind die Volumina der Elementarzellen von $(Mn, Ni)_2P$ eingetragen.

Fe-Ni-P: Dieses System wurde bis etwa 33,3 At% P mittels thermischer Analyse von *R. Vogel* und *H. Baur*[14] untersucht. Hinsichtlich des Gebietes bei 25 und 33,3 At% P finden sie eine vollkommene Mischbarkeit von Fe_3P und Ni_3P, was wir röntgenographisch vollauf bestätigen. Die Röntgenogramme der auf diesem Schnitt liegenden Proben zeigen stets die Linien einer einzigen Phase. Aus Abb. 1 sind die Zellenvolumina von $(Fe, Ni)_3P$ für 25, 50 und 75 Mol% Ni_3P ersichtlich. Das Achsenverhältnis c/a bleibt praktisch ungeändert. Ganz analoge Verhältnisse zeigt der Schnitt Fe_2P-Ni_2P. Der Röntgenbefund liefert den unmittelbaren Nachweis, daß Fe_2P und Ni_2P eine lückenlose Mischreihe bilden. Die Auswertung der hier sehr gut vermeßbaren Linien des C 22-Gitters ergeben den in Abb. 3 dargestellten Gang des Volumens. *Vogel* und *Baur* vermuten eine lückenlose Mischreihe zwischen Fe_2P und „Ni_5P_2", während Fe_2P nur 30% Ni_2P lösen soll. Dieses Resultat ist in Anbetracht des strukturellen Aufbaues ganz unwahrscheinlich, denn Fe_2P und Ni_2P sind isotype Phasen, dagegen besitzt „Ni_5P_2" ein völlig anderes Gitter.[15] Das von den genannten Autoren angegebene Zustandbild muß daher entsprechend dem neuen Befund revidiert werden. Man kann schließen, daß ein glatter Übergang sowohl für das Eutektikum Metall — Me_3P wie auch für das Peritektikum Me_2P + Schmelze = Me_3P besteht. Die Projektionen der Rinnen dürften zur Seite Fe-Ni parallel verlaufende Geraden sein.

Kupferhaltige Legierungen.

Diese unterscheiden sich von den eben besprochenen Dreistoffsystemen allgemein dadurch, daß bei Kupfer-Phosphor die Phase Cu_3P nicht zu Fe_3P isotyp ist und daß keine Me_2P-Phase besteht.

Im System *Cr Cu-P* zeigen Cr_3P und Cu_3P keinerlei gegenseitige Mischbarkeit. Die Legierungen auf dem Schnitt bei 33,3 At% P sind im wesentlichen zweiphasig und enthalten Cu_3P + CrP. Es bestehen jedoch Anzeichen für die Bildung einer ternären Phase. Ein durch Cu stabilisiertes Cr_2P mit C 22-Type konnte eindeutig nicht festgestellt werden. Nach den Proben mit 25 At% P im System

Mn-Cu-P läßt sich die Löslichkeit zwischen Mn_3P und Cu_2P nicht beurteilen, da die peritektische Umsetzung auf der Mn-P-Seite gehemmt wird. Man findet Heterogenität: (C 22-Typ) + Kupfer.

[14] *R. Vogel* und *H. Baur*, Arch. Eisenhüttenwes. **5**, 269, 32 (1931).

[15] Der Phase Ni_5P_2 kommt in Wirklichkeit die Formel Ni_7P_3 zu; siehe *H. Nowotny* und *E. Henglein*, Z. physik. Chem. Abt. B **40** 281 (1938).

Die Probe mit der Zusammensetzung 25 Mol% Mn_3P enthält dagegen MnP + Kupfer + eine ternäre Phase, die mit jener im System Cr-Cu-P isotyp ist. Eine mögliche, aber nicht eindeutige Indizierung führt auf eine hexagonale Zelle mit etwa der gleichen a-Achse, wie es beim C 22-Typ der Fall ist, aber mit einer rund dreifachen c-Achse. Im Schnitt bei 33,3 At% zeigt die Probe mit 75 Mol% Mn_2P fast nur die Linien des C 22-Gitters. Die Auswertung des Röntgenogrammes liefert eine gegenüber Mn_2P veränderte Zelle ($V = 109{,}5$ Å^3, $c/a = 0{,}575$). Da die Probe mit 50 Mol% Mn_2P außer der Phase Cu_3P nur mehr ganz wenig von dem $(Mn, Cu)_2P$-Mischkristall enthält, dürfte die maximale Löslichkeit etwas unterhalb 25 Mol% „Cu_2P" liegen. Damit kann das Volumen eines fiktiven Cu_2P-Gitters mit C 22-Struktur auf: $LV = 107$ Å^3 abgeschätzt werden. Die Legierung mit 25 Mol% Mn_2P besteht im wesentlichen aus MnP und Cu_3P.

Die Verhältnisse im System

Cu-Fe-P entsprechen weitgehend dem eben behandelten. Über den Schnitt bei 25 At% P läßt sich keine Aussage machen. Die Legierung bei 75 Mol% Mn_3P ist zweiphasig (Fe_2P + Kupfer). Äußere Merkmale, daß die Reaktion nicht genügend fortgeschritten war, konnten hier nicht beobachtet werden. In der Probe mit 50 Mol% Mn_3P findet man in der Hauptsache Fe_2P und Cu_3P. Für letztgenannte Phase ergeben sich als Gitterkonstanten:

$$a = 6{,}94_0,\ c = 7{,}13_5 \text{ Å und } c/a = 1{,}02_8.$$

Der a-Wert von *B. Steenberg*[10] ist fehlerhaft berechnet. Auf Grund der Zahlentafel, die dieser Autor angibt, errechnet sich ein vollkommen übereinstimmender a-Wert von 6,940 Å. Zu einem ähnlichen Resultat gelangt auch *H. Haraldsen*[16]. Damit klärt sich auch der nach *Steenberg* berechnete Unterschied zwischen Röntgendichte und pyknometrisch bestimmter Dichte auf.

Bei 33,3 At% P besteht nach dem Röntgenbefund auf der Seite von Fe_2P eine Löslichkeit, die schätzungsweise rund 20 Mol% Cu_2P beträgt, da die Probe mit 75 Mol% Fe_2P weitgehend homogen ist. Die Diagramme der Legierungen mit 50 bzw. 25 Mol% Fe_2P zeigen in der Hauptsache die Interferenzen von Cu_3P. Das Zellenvolumen des $(Fe, Cu)_2P$-Mischkristalls unterscheidet sich sehr wenig von dem des Fe_2P. Im System *Ni-Cu-P* findet man eine hohe Löslichkeit von Cu_3P in Ni_3P; dagegen scheint Cu_3P nur wenig Ni_3P aufzunehmen. Die Legierungen mit 50 und 75 Mol% Cu_3P sind fast homogen und enthalten in der Hauptsache einen $(Ni, Cu)_3P$-Mischkristall. Die maximalen Gitterkonstanten des $(Ni, Cu)_3P$-Mischkristalls betragen: $a = 9{,}02_0$, $c = 4{,}46_8$ Å, $c/a = 0{,}495$ mit einem Volumen der Elementarzelle von 363 Å^3. Die dazugehörige

[16] *H. Haraldsen*, Z. anorg. allg. Chem. **240**, 351 (1939).

Homogenitätsgrenze von $(Ni, Cu)_3P$ dürfte nahe 50 Mol% liegen. Im Schnitt bei 33,3 At% P besteht ein homogener $(Ni, Cu)_2P$-Mischkristall, der sich bis etwa 25 Mol% Cu_2P erstreckt. Die beiden anderen Legierungen mit 25 bzw. 50 Mol% Ni_2P sind heterogen. Neben dem $(Ni, Cu)_2P$-Mischkristall läßt sich röntgenographisch in der Hauptsache noch das Cu_3P-Gitter erkennen. Als maximale Gitterkonstanten ergeben sich für den $(Ni, Cu)_2P$-Mischkristall:

$$a = 5{,}84_5,\ c = 3{,}40_8\ \text{Å},\ c/a = 0{,}58_3.$$

Aus dem sich daraus errechnenden Volumen von 100,7 Å findet man für ein fiktives Cu_2P mit C 22-Struktur ein extrapoliertes Volumen von 106 bis 107 Å³ in Übereinstimmung mit dem aus $(Mn, Cu)_2P$ ermittelten Werte. Die in der Legierung mit 25 Mol% Ni_2P noch vorhandenen Interferenzen dürften wahrscheinlich einer ternären Phase zukommen.

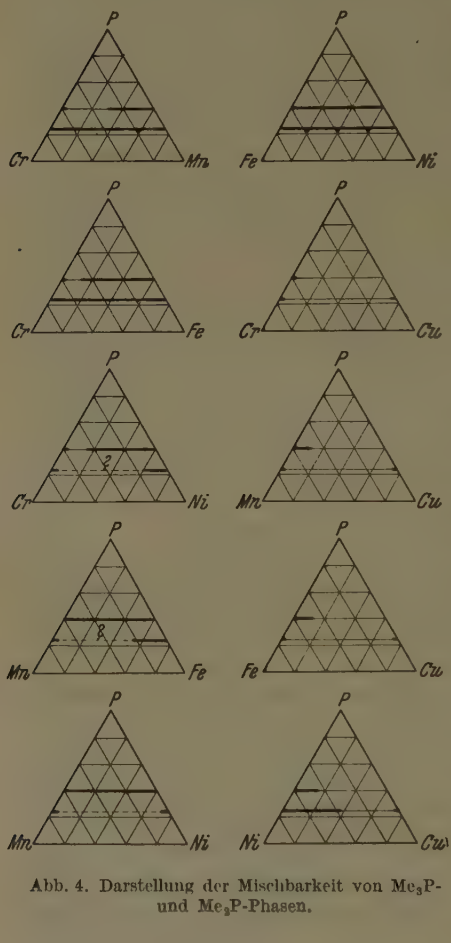


Abb. 4. Darstellung der Mischbarkeit von Me_3P- und Me_2P-Phasen.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Abb. 4 vermittelt einen Überblick über die Mischbarkeit der Me_3P- und Me_2P-Phase in den untersuchten ternären Phosphorlegierungen. Die isotypen Me_3P-Phasen bilden lückenlose Mischreihen bei Mn-Cr, Cr-Fe, Fe-Ni, dagegen scheint bei den anderen Systemen jeweils eine mehr oder weniger große Mischungslücke zu bestehen. Wegen der teilweise bestehenden Nichtgleichgewichte bei manchen Proben wollen wir der Tatsache allein, daß offenbar nur die Me_3P-Phasen lückenlos mischbar sind, deren Volumen gerade am nächsten stehen, keine allzu große Bedeutung beimessen. Allerdings fällt auf, daß auch in den Randsystemen der Metalle ähnliche Verhältnisse herrschen, indem bei den Paaren, die im Volumen am wenigsten abweichen, z. B. Cr-Fe und Fe-Ni ein homogener Übergang besteht. Ein solcher ist vermutlich auch bei Mn-Ni möglich;

es bildet sich hier aber die anormale Mischreihe γ-Mn (tetragonal) -Ni (kubisch). Die weitgehende Mischbarkeit der kongruent schmelzenden Me_2P-Phasen ist demnach noch verständlicher, da hier relativ weniger Metallatome austauschen. Die Tendenz zur Mischbarkeit muß in dem Maße zunehmen, als die Konzentration des gleichbleibenden Partners, also Phosphor wächst. Dagegen überrascht die praktisch lückenlose Mischreihe in den Cr-haltigen Systemen, obwohl offensichtlich die isotype Cr_2P-Phase fehlt. Ein genaues Studium dieser Verhältnisse steht noch aus.[17] Die Mischbarkeit der Phosphide in den kupferhaltigen Systemen scheint das gleiche Merkmal aufzuweisen, wonach die Austauschbarkeit der Metallatome symbat geht mit jener, wie sie beim reinen Metallpaar vorliegt. Die lückenlose Mischreihe Ni-Cu macht die hohe Löslichkeit von Cu_3P in Ni_3P bzw. von „Cu_2P" in Ni_2P verständlich. Dieses Verhalten charakterisiert gleichzeitig die ausgeprägt metallischen Eigenschaften der Phosphide; damit stimmt auch überein, daß erst die darauffolgende phosphorreichere Phase MeP in dem für den Übergang von metallischer zu salzartiger Bindung typischen NiAs-Gitter auftritt.[18]

Zusammenfassung.

Die Schnitte bei 25 und 33,3 At% P in den Dreistoffsystemen Cr-Mn-P, Cr-Fe-P, Cr-Ni-P, Cr-Cu-P, Mn-Fe-P, Mn-Ni-P, Mn-Cr-P, Fe-Ni-P, Fe-Cu-P und Ni-Cu-P werden röntgenographisch untersucht. Es wird das Ergebnis von *Vogel* und Mitarbeitern hinsichtlich der Mischbarkeit von Fe_3P-Ni_3P bzw. Cr_3P-Fe_3P bestätigt.

Eine solche Mischreihe bilden auch Cr_3P und Mn_3P. Dagegen dürften Cr_3P und Ni_3P nur begrenzt mischbar sein; Fe_3P nimmt mindestens 25 Mol% Mn_3P auf. Ni_3P löst rund 50 Mol% des nicht isotypen Cu_3P, während zwischen den isotypen Phasen Mn_3P und Ni_3P sowie zwischen Cr_3P, Mn_3P, Fe_3P einerseits und Cu_3P keine merkliche Löslichkeit beobachtet wurde.

Lückenlose Mischreihen bilden auch Mn_2P-Fe_2P, Fe_2P-Ni_2P sowie Ni_2P-Mn_2P. Obwohl keine isotype Cr_2P-Phase gefunden wird, besteht ein praktisch homogener Übergang zwischen Fe_2P-Cr_2P, Ni_2P-Cr_2P. Mn_2P löst rund 50 Mol% Cr_2P; Mn_2P sowie Fe_2P nehmen jeweils etwa 20 Mol% Cu_2P auf.

---

[17] Nach den von *Vogel* und *Kasten* angegebenen Schmelzflächen im System Cr-Fe-P muß man annehmen, daß unsere Sintertemperaturen bzw. Sinterzeiten etwas zu niedrig lagen.

[18] Allerdings handelt es sich bei CrP, MnP und FeP um den verzerrten B 31-Typ.

Uber binäre flüssige Mischungen V.

Molrefraktion, Molpolarisation, molekulare Oberflächenspannung und Viskosität von Mischungen aus Chlorex und verschiedenartigen Kohlenwasserstoffen.

Von

H. Tschamler und R. Reiberger.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. Jän. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Febr. 1948.)

In früheren Arbeiten[1] wurde über die Mischungswärmen, Molwärmen, Volumeffekte und die gegenseitigen Löslichkeiten der oben genannten Mischungen berichtet; in dieser Arbeit sollen die für diese Systeme noch notwendigen Ergänzungen gebracht werden.

Aus Platzersparungsgründen werden nur die allernotwendigsten Versuchsergebnisse mitgeteilt; es ist jedoch der größte Teil der Unterlagen in *R. Reibergers* Diss. Wien 1947 wiedergegeben, die in unserem Institut jederzeit eingesehen werden kann.

Meßmethodik.

a) Die Messung der Brechungszahlen.

Zur Bestimmung der Brechungskoeffizienten stand uns ein Pulfrich-Refraktometer der Fa. Zeiß mit Eintauchthermostat zur Verfügung. Als Lichtquelle diente eine Natriumdampflampe ($\lambda = 5890$ Å).

Fehlerquellen: 1. Der offene Trog des Instrumentes begünstigt Temperaturschwankungen und ein Verdunsten der Flüssigkeiten, was bei Mischungen leicht flüchtiger Komponenten ins Gewicht fallen kann.

2. Die Ablesefehler bedingen in n_D einen mittleren Fehler von 0,007%.

3. Die Temperaturkonstanz des Eintauchthermostaten des Apparates wird durch Schwankungen der Raumtemperatur des optischen Raumes

[1] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 162, 223, 233, 243 (1948).

beeinträchtigt. Wir schätzen den dadurch bei uns bewirkten Fehler in n_D pro 0,1° auf etwa 0,004%.

Meßgenauigkeit: C. Pulfrich[2] gibt die Meßgenauigkeit seines Refraktometers für n_D-Werte zwischen 1,40 und 1,50 mit 0,03% an. Wir möchten nach den genannten Fehlermöglichkeiten die Meßgenauigkeit zu 0,05% ansetzen.

b) Die Messung der Dielektrizitätskonstanten.

Es wurde ein Dielkometer nach *L. Ebert* und *E. Waldschmidt*[3], gebaut von der Fa. Haardt & Co. (Düsseldorf), verwendet. Die Temperierung der Meßzellen erfolgte mittels eines Mantels, durch den Wasser des Hauptthermostaten (20,000° C $\pm$ 0,015°) gepumpt wird. Als Eichsubstanzen wurden verwendet: für Zelle I (DK von 2 bis 10) Benzol, Toluol und Chlorbenzol, für Zelle II (DK von 8 bis 37) Acetophenon, Äthylbromid und Nitrobenzol.

Fehlerquellen: 1. Schwankungen der Anoden- und Heizspannung während der Versuche.

2. An den Grenzen der Meßbereiche der einzelnen Zellen treten, wenn die Verwendung aller vier Zusatzkapazitäten nicht mehr möglich ist, Differenzen bis zu 1% auf. Dieser Fehler kann durch Messung der DK in beiden Zellen verkleinert werden.

3. Die Einstellung auf Tonlosigkeit ist an beiden Enden des Kondensators nicht mit der gleichen Präzision möglich, wie im mittleren Bereich.

Meßgenauigkeit. Die Unsicherheit einer Messung einer DK von 2 bis 8 beträgt 0,2%, einer DK von 10 bis 34 etwa 0,3% und erhöht sich bei einer DK von 8 bis 10 im Gebiet der Überschneidung des Meßbereiches der beiden Zellen auf 0,5%.

c) Die Messung der Oberflächenspannung.

Die Oberflächenspannungen wurden nach dem Verfahren der kapillaren Steighöhen in einem Wasserthermostaten bereits angegebener Konstanz gemessen. Die Apparaturkonstanten wurden mittels Leitfähigkeitswasser, Benzol und Toluol ermittelt. Es wurden zwei Apparate verwendet, in die immer gleich viel Flüssigkeit hineinfiltriert wurde. Der Höhenunterschied der Flüssigkeitssäulen wurde durch ein libelliertes Kathetometer mit Nonius auf 0,01 mm genau gemessen.

Fehlerquellen: 1. Kleinste Verunreinigungen der Apparatur durch Staubteilchen oder Flüssigkeitsreste vom Reinigen können große Fehler bewirken. Durch Doppelbestimmung in zwei verschiedenen Apparaten wird dieser Fehler praktisch ausgeschaltet.

---

[2] Z. Instrumentenkunde **19**, 335 (1899); Handbuch der Physik XVIII, S. 667. Berlin 1927.

[3] Chem. Fabrik **7**, 180 (1934).

2. Ein Ablesefehler in der Steighöhendifferenz von 0,03 mm bedingt eine maximale Abweichung im Werte der Oberflächenspannung von 0,2%.

3. Der Fehler der Dichtemessung ist zu berücksichtigen, da ja das Produkt aus Höhendifferenz, Dichte und Apparaturkonstante die Oberflächenspannung ergibt.

Meßgenauigkeit: Unser Fehler dürfte bis zu 0,3% ausmachen, ein Ergebnis, das bei Vergleich eigener Messungen mit solchen, die von *R. Grafe*[4] nach der Methode des maximalen Blasendruckes durchgeführt wurden, bestätigt erscheint.

d) Die Messung der Viskosität.

Es wurde ein *Ubbelohde*-Viskosimeter mit hängendem Kugelniveau[5] bei 20,000° C $\pm$ 0,015° verwendet. Die Durchlaufzeiten wurden jeweils mit zwei Stoppuhren gemessen und aus fünf Wertepaaren das arithmetische Mittel als Endwert bestimmt. Nach Abzug der *Hagenbach*schen Korrektur für Bewegungsenergie wurde die *kinematische* Viskosität für die Reinstoffe und die *dynamische* für die Mischungen berechnet.

Fehlerquellen: 1. Der individuelle Stoppfehler und die Ungenauigkeit der Stoppuhren bei längeren Auslaufzeiten. Eine Differenz von 0,2 Sekunden bei einer Auslaufzeit zwischen 70 und 300 Sekunden bedingt eine Änderung des Zähigkeitswertes um 0,07 bis 0,20%.

2. In einem nicht vollkommen vertikalen Viskosimeter ist die Auslaufzeit zu groß.

3. In die Berechnung der *dynamischen* Viskosität gehen auch die Fehler der Dichtemessung ein.

Meßgenauigkeit: Unter Berücksichtigung oben angeführter Fehlermöglichkeiten beträgt die Meßgenauigkeit 0,2%.

Versuchsergebnisse.

a) Die Dichten und Molvolumina.

Da die bei den Mischungen auftretenden Volumeffekte bereits in früheren Arbeiten[6] ausführlich besprochen wurden, soll in dieser Arbeit nur auf solche Volumerscheinungen hingewiesen werden, die für den Molekülbau der *reinen* Stoffe von Bedeutung sind.

Das System Chlorex-Benzol verglichen mit dem System Diäthyläther-Benzol.

Da die Molekülgestalt, die Molekülgröße und der Molekularzustand des reinen Diäthyläther- und des reinen Benzolmoleküls bereits genau bekannt sind, lassen sich aus dem Vergleich der bei diesen Systemen

[4] Nova Acta Leopoldina **12**, H. 81 (1942).
[5] *L. Ubbelohde*, Viskosimetrie, Leipzig 1944.
[6] *H. Tschamler*, l. c.

gefundenen Ergebnissen in ihren Mischungen Rückschlüsse auf die oben genannten Größen des Chlorexmoleküls ziehen. *A. Schulze*[7] findet beim System Diäthyläther-Benzol bei 25° C eine *Volumkontraktion* ($\Delta V_{max} = -1{,}1\%$) und *G. C. Schmidt*[8]) für dasselbe System bei 17° C ebenfalls *Kontraktion* ($\Delta V_{max} = -0{,}6\%$). Auch beim System Chlorex-Benzol fanden wir bei 20° C *Volumkontraktion*, die aber wesentlich kleiner ist ($\Delta_{max} = -0{,}24\%$).

A. Schulze findet beim System Diäthyläther-Benzol beim Mischen im Verhältnis 1 : 1 eine Temperaturerhöhung von 0,25° und einen positiven Temperaturkoeffizienten dieser Mischungswärme. Hingegen konnte *G. C. Schmidt keine* Mischungswärme feststellen und bezeichnete daher dieses System als „athermisch". Wir fanden für das System Chlorex-Benzol eine kleine *endotherme* Mischungswärme, die innerhalb der Meßgenauigkeit temperaturunabhängig ist.

Da also offenbar energetisch zwischen diesen beiden Systemen kein grundsätzlicher Unterschied besteht, wird man den Unterschied in der Größe der auftretenden Volumkontraktion dem Unterschied in der Molekülgestalt oder im Molekularzustand zwischen dem Diäthyläther- und Chlorexmolekül zuschreiben. Das Diäthyläthermolekül hat einen zickzackförmigen Bau[9]; dem Chlorexmolekül wird man wegen der kleineren Kontraktion, also wegen der schlechteren gegenseitigen räumlichen Anpassung mit dem Lösungspartner Benzol, eine — wohl durch die beiden endständigen Chloratome bedingte — entsprechend kompaktere Form zuschreiben müssen.

b) Die Brechungszahlen und Molrefraktionen.

Die R_D-Werte sind als Maß für P_E, die Elektronenpolarisation, von besonderer Bedeutung. Die Gleichung

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} N_L \alpha \approx P_E \qquad (1)$$

besitzt allerdings nur dann Gültigkeit, wenn n auf unendlich lange Wellen extrapoliert wird. *K. L. Wolf*[10] hat eine Zusammenstellung der wichtigen Refraktionsäquivalente in Abhängigkeit von λ und der Grenzwerte der Äquivalente für $\lambda \to \infty$ gegeben; hieraus kann für jede Verbindung mit hinreichender Genauigkeit die Korrektur von R_D auf R_∞ entnommen werden.

1. *Die Reinstoffe.* Über die *n-Alkylbenzole* wird in einer eigenen Arbeit demnächst berichtet werden.

---

[7] Z. physik. Chem. **97**, 395 (1919).
[8] Z. physik. Chem. **121**, 235 (1926).
[9] *H. Stuart*, Molekülstruktur, S. 101. Berlin 1934.
[10] *K. L. Wolf*, Theoretische Chemie, Teil 2, S. 341. Leipzig 1942.

Die *Naphtene*. Die n_D-Werte von Cyclohexan und Methylcyclohexan sind bedeutend kleiner als von Benzol und Toluol, der Unterschied der R_D-Werte Cyclohexan-Methylcyclohexan und Benzol-Toluol aber gleich groß (4,79 ccm bzw. 4,77 ccm). Berechnet man die R_D aus den Atomwerten und Bindungsinkrementen, so findet man beim Methylcyclohexan eine *Exaltation* von + 0,14 ccm, derselbe Wert der Exaltation, der auch beim Toluol gefunden wurde. Offenbar ist diese geringe Exaltation eine Besonderheit, die durch die Einführung der CH_3-Gruppe in den freien Sechserring bedingt ist.

Die *Polymethylbenzole*. Die Brechungszahlen werden vom Toluol an immer größer. Bei den drei isomeren Dimethylbenzolen steigt R_D vom ortho- über das meta- zum para-Xylol an. Im Vergleich zum berechneten R_D treten bei allen Polymethylbenzolen *Exaltationen* auf, die ihrerseits vom o- über das m- zum p-Isomeren merklich zunehmen; d. h. die Störung nimmt mit der Entfernung der Substituenten zu. Dies wird durch Tabelle 1 eindeutig belegt, welche die früheren Angaben von *R. Kremann*[11] erweitert.

Tabelle 1. Exaltationen der R_D^{20}-Werte der Polymethylbenzole.

Polymethylbenzole	Stellung der Substituenten	Exaltation
Toluol		+ 0,14 ccm
o-Xylol	(1, 2)	+ 0,25 „
m-Xylol	(1, 3)	+ 0,40 „
p-Xylol	(1, 4)	+ 0,52 „
Hemellitol[12]	(1, 2, 3)	+ 0,23 „
Pseudocumol	(1, 2, 4)	+ 0,41 „
Mesitylen[11]	(1, 3, 5)	+ 0,60 „
Prehnitol[12]	(1, 2, 3, 4)	+ 0,30 „
Isodurol[13]	(1, 2, 3, 5)	+ 0,41 „

Das *Styrol* hat eine ausnehmend hohe Brechungszahl (n_D^{20} = = 1,54698). R_D des Styrols sollte um 0,47 ccm *kleiner* sein als das des Äthylbenzols. Tatsächlich aber ist R_D des Styrols *größer* als R_D des Äthylbenzols. Wir finden bei Styrol demnach eine *Exaltation* von + 1,33 ccm (*R. Kremann*[11] fand + 1,27 ccm). Wie schon *R. Kremann* betont, ist das System Doppelbindung-Benzolring als ein konjugiertes aufzufassen. Auf die größere Starrheit des Styrolmoleküls wurde bereits in einer früheren Arbeit[14] hingewiesen.

2. *Die Mischungen*. Die Molrefraktion einer Mischung ist eine ziemlich unempfindliche Größe; erst recht tiefgehende Veränderungen (z. B. Ver-

[11] *R. Kremann*, Phys. Eigensch. u. chem. Konst., S. 78 (1937).
[12] *Landoldt-Börnstein* II, 980.
[13] *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker, S. 707. Berlin 1943.
[14] *H. Tschamler*, Mh. Chem. 79, 243 (1948).

bindungsbildung) ergeben auswertbare Abweichungen vom additiven Verhalten.

Bei sämtlichen von uns untersuchten Systemen setzen sich die Molrefraktionen der Mischungen *additiv* aus den R_D-Werten der reinen Komponenten zusammen.

c) Die Dielektrizitätskonstanten und Molpolarisationen.

Aus P der Molpolarisation der Lösung einer Dipolflüssigkeit in einem dipollosen Lösungsmittel läßt sich bekanntlich der Anteil P_1, der dem Dipolstoff zukommt, über den gesamten Konzentrationsbereich berechnen:

$$P_1 = \frac{P - x_2 P_2}{x_1} \qquad (2)$$

P_1, für den Grenzwert $x_1 \to 0$ extrapoliert, entspricht dann der Gesamtpolarisation des Dipol-Einzelmoleküls in dem betreffenden Lösungsmittel. Auf analoge Art wird die Elektronenpolarisation P_{E_1} des Dipolstoffes aus den R_1 der Mischungen ermittelt:

$$R_1 = \frac{R - x_2 R_2}{x_1} \approx P_{E_1} \qquad (3)$$

Ist das Dipolmoment größer als 1,5 (Debye), so ist die Pauschalkorrektur für P_{A_1} als 15% von P_{E_1} mit Vorbehalt anwendbar. Hiermit läßt sich die Orientierungspolarisation P_0 und damit das Dipolmoment abschätzen.

Aus der *Art* der P_1-x_1-Kurven lassen sich nach *L. Ebert*,[15] *H. Stuart*[16] u. a., Rückschlüsse auf die geometrische Anordnung der Dipolmoleküle ziehen.

1. *Die Reinstoffe.*

Tabelle 2. $(P—R_\infty)$-Werte bei 20° C verschiedenartiger Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoff:	R_D (ber)	R_∞ (ber)	Δ in %	R_D (exp)	R_∞	P	$P—R_\infty$
Benzol	26,31	25,28	— 3,9	26,16	25,17	26,60	1,43
Toluol	30,93	29,79	— 3,7	31,07	29,92	33,81	3,89
Cyclohexan	27,71	27,05	— 2,4	27,68	27,02	27,24	0,22
Methylcyclohexan	32,33	31,56	— 2,4	32,47	31,69	31,97	0,28
o-Xylol	35,54	34,30	— 3,5	35,79	34,54	41,23	6,69
m-Xylol	35,54	34,30	— 3,5	35,94	34,68	38,86	4,18
p-Xylol	35,54	34,30	— 3,5	36,06	34,80	36,07	1,27
Pseudocumol	40,16	38,81	— 3,4	40,57	39,19	43,71	4,52
Äthylbenzol	35,54	34,30	— 3,5	35,77	34,52	39,36	4,86
Styrol	35,08	33,71	— 3,9	36,41	34,99	36,75	1,76

[15] Z. physik. Chem. **113**, 1 (1924).
[16] Molekülstruktur, S. 114. Berlin 1934.

In Tabelle 2 sind die beiden ersten Spalten nach *K. L. Wolf* berechnet. Die in Spalte 3 angeführte, hieraus abgeleitete prozentische Korrektur wurde sodann auf unsere experimentellen Werte der Spalte 4 übertragen und derart Spalte 5 gewonnen. Spalte 6 enthält die von uns experimentell ermittelten P-Werte.

Die geringen Werte $P—R_\infty$ von *Benzol* und *Toluol* sind bekannt. Bei den *Naphtenen* ist $P—R_\infty$ innerhalb der Meßgenauigkeit nahezu Null und daher auch kein elektrisches Moment vorhanden. Bei den *Dimethylbenzolen* steigt R_∞ vom o- über m- zum p-Isomeren (analog zur Steigerung von cis- zu trans-Isomeren der Äthylenreihe!). P-R_∞ wird dagegen in gleicher Reihenfolge *kleiner* und erreicht beim p-Xylol etwa den Wert des Benzols. Ähnliche Differenzwerte mit analoger Abhängigkeit von der Substitution zeigen die *Trimethylbenzole*. Die Doppelbindung in der Seitenkette im *Styrol*molekül bedingt — im Vergleich zur gesättigten Seitenkette beim Äthylbenzol — einerseits eine starke Erhöhung von R_∞, anderseits eine starke Erniedrigung von P. Daher wird $P—R_\infty$ sehr klein, und zwar nahezu gleich der des Benzols.

Chlorex. Da Mischungen von Chlorex mit dipollosen Stoffen hergestellt wurden, ist es möglich, einerseits das Dipolmoment abzuschätzen und anderseits aus dem Verlauf der $P_{Chlorex}$-x-Kurven auf die gegen seitige Lagerung der Moleküle, die durch die elektrischen Momente bedingt wird, zu schließen. So erhält man für das Dipolmoment des *Chlorex*-Moleküls nach der angegebenen Berechnungsmöglichkeit folgende Werte:

Tabelle 3. Dipolmoment von Chlorex bei 20° C aus den Grenzwerten $(P_0)_1$ für $x_1 \to 0$.

Lösungsmittel	μ in (*Debye*)	
Benzol	2,61	eigene Messungen
Cyclohexan	2,43	
Methylcyclohexan	2,43	
p-Xylol	2,36	
Styrol	2,57	
Benzol (25° C)[17]	2,58	andere Autoren
(50° C)	2,57	
n-Hexan[18]	2,40	

Es liegen also nach obiger Tabelle unsere Werte innerhalb der bisher bekannten Grenzen. Die Art des Lösungsmittels hat auf die Größe des Dipolmomentes von *Chlorex* offenbar keinen besonderen Einfluß, alle *gesättigten* Lösungsmittel zeigen dabei praktisch gleiche Werte.

[17] *C. P. Smyth* und *Walls*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 2261 (1932).
[18] *Mohler* und *Sorge*, Helv. chim. Acta **23**, 1200 (1940).

Die Kurven $P_{Chlorex}$ gegen x (Abb. 1) verlaufen bei *Benzol* und *Styrol* in ihrem *gesamten Verlauf* anders als bei den anderen Lösungsmitteln. Bei den letzteren wird der Grenzwert von $P_{Chlorex}$ für $x_1 \to 0$ schon bei endlichen Konzentrationen praktisch erreicht. Messungen bei sehr kleinen Chlorexkonzentrationen wären zur endgültigen Klärung noch notwendig. Starke elektrostatische Anziehungskräfte zwischen den Dipolmolekülen können ja die verschiedenartigsten Molekülgebilde ent-

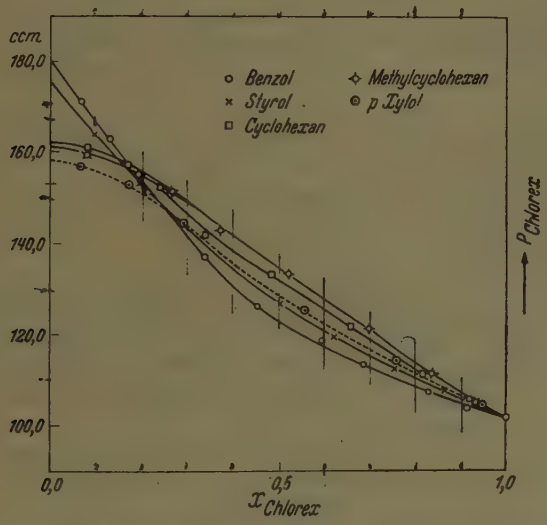


Abb. 1. $P_{Chlorex}$-Werte bei 20° C in verschiedenen dipollosen Lösungsmitteln.

stehen lassen, die sich auch schon bei kleinen Konzentrationen in ganz unregelmäßig verlaufenden Kurven zeigen, wie dies auch von *C. P. Smyth* und *W. N. Stoops*[19] festgestellt wurde.

D. P. Earp und *S. Glasstone*[20] haben die DK-Werte des Systems Chlorex-Cyclohexan bei 20° C gemessen; ihre $P_{Chlorex}$-Werte stimmen mit den unsrigen sehr gut überein.

d) Die Oberflächenspannungen und „molekularen Oberflächenspannungen".

Für vergleichende Aussagen über molekulare Eigenschaften von *Reinstoffen* ist die „molekulare Oberflächenspannung" E

$$E = \gamma \cdot V^{2/3} \tag{4}$$

besser geeignet als γ selbst. Die Werte sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt.

[19] J. Amer. chem. Soc. **51**, 3330 (1929).
[20] J. chem. Soc. London **1935**, 1709.

Tabelle 4. *E*-Werte bei 20° C der untersuchten Reinstoffe.

Reinstoff	E (erg)	ΔE_{CH_2}
Benzol	574,5	
Toluol	635,9	+ 61,4
o-Xylol	726,6	+ 90,7
m-Xylol	703,4	+ 67,5
p-Xylol	702,6	+ 66,7
Pseudocumol	793,8	+ 67,2/90,4/90,2
Cyclohexan	569,9	
Methylcyclohexan	604,2	+ 34,3
Äthylbenzol	711,1	
Styrol	750,5	+ 39,4
Chlorex	906,1	

Die ΔE_{CH_2}-Werte schwanken zwischen 34,3 und 90,7, ohne daß ein bestimmter Zusammenhang mit der Struktur ersichtlich ist. Aus dem *Styrol*-Wert ersieht man den Einfluß der Doppelbindung. Bei *Chlorex* speziell haben wir auch die Temperaturabhängigkeit der Dichte und Oberflächenspannung bestimmt:

$$d_t = 1{,}2424 - 0{,}00115 \cdot t \qquad (0° \text{ C} - 50° \text{ C}),$$
$$\gamma_t = 41{,}35 - 0{,}177 \cdot t \qquad (0° \text{ C} - 50° \text{ C}).$$

Hieraus berechnet sich als *Eötvös*-Konstante im Mittel 1,97, also ein nur um weniges geringerer Wert als normal.

Ein interessantes Bild ergibt die Berechnung des Parachorwertes nach *Sugden* für *Chlorex*.

Tabelle 5. Parachorwerte von Chlorex und 1,3-Dibrompropan bei 20° C.

Substanz	$P_{S\,(ber)}$	$P_{S\,(exp)}$	ΔP_S
Chlorex	284,6	290,8	+ 6,2
1,3-Dibrompropan	253,0	265,0	+ 12,0

Der ΔP_S-Wert beim *Chlorex* entspricht dem *Sugden*-Wert für einen Sechserring (6,1). Zu demselben Ergebnis kamen auch *A. F. Gallaugher* und *H. Hibbert*[21], die deshalb dem Chlorexmolekül eine ringähnliche Struktur mit frei beweglichen endständigen Chloratomen zuschreiben.

[21] J. Amer. chem. Soc. **59**, 2514 (1937).

Auch wir haben bereits bei dem Vergleich der Molvolumina von Chlorex und Diäthyläther in Benzol feststellen können, daß das Chlorexmolekül eine kompaktere Molekülgestalt haben muß. Um diese Erscheinung als solche zu überprüfen, haben wir auch den Parachorwert eines 1,3-Dibrompropan-Präparates mit folgenden physikalischen Konstanten berechnet. 1,3-*Dibrompropan:* M: 201,88; Kp.: 44,0° C/11 mm; Fp.: — 35,8° C;

$$d_{20}^{20}\text{: } 1{,}9745;\ \gamma^{20}\text{: } 45{,}58 \text{ dyn/cm}.$$

Tabelle 5 zeigt ein ΔP_S von + 12,0; dieser Wert entspricht dem *Sugden*-Wert für einen Viererring (11,6), ein ebenfalls plausibles Ergebnis.

Bei *binären Mischungen* kann aus dem Verlauf der γ-x-Kurve auf eine Oberflächenaktivität geschlossen werden. Nach *K. L. Wolf*[22] kann hieraus sogar eine Entmischungstendenz erkannt werden. Darüber hinaus liefern die E-Werte binärer Mischungen Angaben über die Kräfte zwischen den gleichartigen und ungleichartigen Molekülen in der Mischung. Eine Auswertung in diesem Sinne wird gesondert erfolgen. Die folgende Tabelle 6 stellt die maximalen, prozentischen Abweichungen der E-Werte vom additiv berechneten Wert

$$E_{add} = x_1 E_1 + x_2 E_2 \qquad (5)$$

dar.

Tabelle 6. ΔE_{max}-Werte der Mischungen von Chlorex mit den verschiedenen Kohlenwasserstoffen bei 20° C.

Chlorex mit	$x_{Chlorex}$	ΔE_{max} (in %)
Benzol (Kurve B in Abb. 2) .	0,50	— 2,9
Toluol (Kurve I)	0,55	— 4,7
Äthylbenzol (Kurve II)	0,58	— 4,5
n-Propylbenzol (Kurve III) ..	0,62	— 4,5
n-Butylbenzol (Kurve IV) ...	0,66	— 4,8
n-Hexylbenzol (Kurve VI) ...	0,69	— 6,6
n-Heptylbenzol (Kurve VII) .	0,75	— 7,1
n-Oktylbenzol (Kurve VIII) ..	0,84	— 8,1
Cyclohexan	0,65	— 13,4
Methylcyclohexan	0,71	— 17,5
m-Xylol	0,58	— 5,5
p-Xylol	0,50	— 4,6
Pseudocumol	0,63	— 4,8
Styrol	0,55	— 1,3

[22] *K. L. Wolf*, Theoretische Chemie, Teil 2, S. 502. Leipzig 1942. — *K. L. Wolf, Frahm* und *Harms*, Z. physik. Chem. (B) **36**, 237 (1937).

Beim System *Chlorex-Benzol* ist die ΔE-x-Kurve *symmetrisch* (siehe Tabelle 6 und Abb. 2). Für die Mischungen von *Chlorex* mit den *n-Alkyl-*

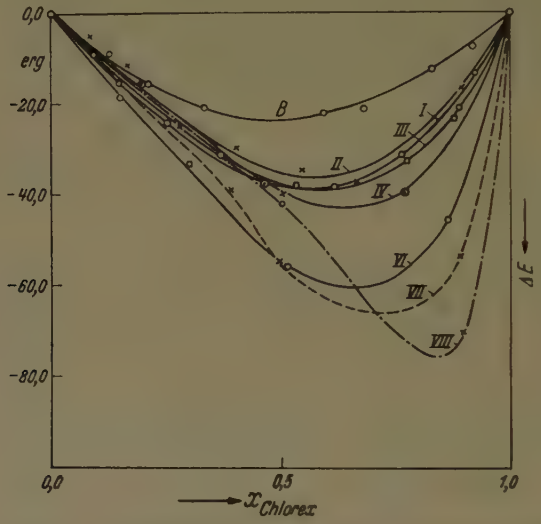


Abb. 2. ΔE — x-Kurven der Mischungen Chlorex-Benzol und Chlorex- n-Alkylbenzole bei 20° C.

benzolen zeigen dieselbe Tabelle und Abbildung sehr anschaulich die Erhöhung der kapillaraktiven Wirkung und der Unsymmetrie der Kurven mit Verlängerung der Seitenkette.

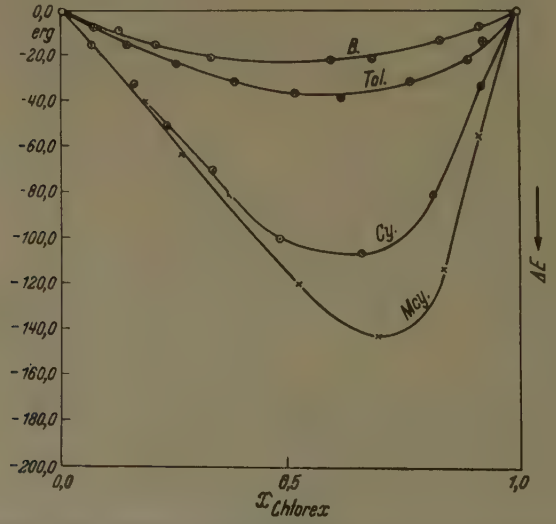


Abb. 3. ΔE-x-Kurven der Mischungen Chlorex-Cyclohexan und Chlorex-Methylcyclo-hexan bei 20° C (zum Vergleich die beiden Systeme Chlorex-Benzol und Chlorex-Toluol).

Die beiden Systeme *Chlorex-Cyclohexan* und *Chlorex-Methylcyclohexan* zeigen eine *starke* Erniedrigung in ΔE_{max} (siehe Tabelle 6 und Abb. 3), wohl ein Anzeichen dafür, daß sie sich nahe der Entmischung befinden und im Einklang mit den äußerst hohen positiven ΔH-Werten und der hohen Lage der kritischen Lösungstemperaturen.

Die ΔE-x-Kurve des Systems *Chlorex-Styrol* (Abb. 4) zeigt einen eigentümlichen Verlauf, der aber erklärlich wird, wenn man die Mischungs-

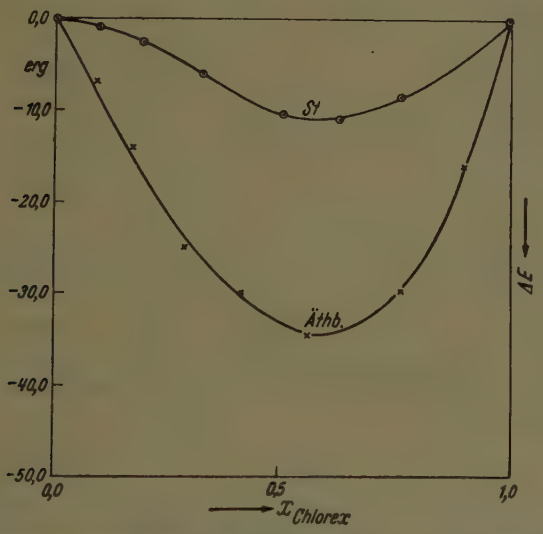


Abb. 4. ΔE-x-Kurve des Systems Chlorex-Styrol bei 20° C (zum Vergleich das System Chlorex-Äthylbenzol).

wärmekurve dieses Systems zu einem Vergleich heranzieht[23]. Bei solchen x-Werten, bei denen die Mischungswärme endotherm ist, ist ΔE am stärksten negativ, sind also die Wechselwirkungskräfte am kleinsten, während im Bereich exothermer Mischungswärme ΔE sehr gering wird. Ein Vergleich mit dem Äthylbenzolsystem ergibt dasselbe Bild, das wir bei den Mischungswärmekurven bereits gefunden haben, nämlich die durch die Doppelbindung in der Seitenkette hervorgerufene wesentlich bessere Mischbarkeit.

e) Die Viskosität.

Bekanntlich ist die Viskosität sehr stark temperaturabhängig, ein Vergleich bei 20° C kann also nur einen beschränkten Wert haben (zur Temperaturfunktion der Viskosität vgl. *A. H. Nissan, W. Clark* und *A. W. Nash.*[24]

[23] *H. Tschamler*, Mh. Chem. **79**, 243 (1948).
[24] J. of the Inst. of Petroleum **26**, Nr. 198, S. 155 (1940).

Die Werte der *kinematischen* Viskosität für die von uns verwendeten *Reinstoffe* enthält Tabelle 7.

Tabelle 7. Kinematische Zähigkeit ν der Reinstoffe bei 20° C.

Reinstoff	ν (c. St.)
Benzol	0,731
Toluol	0,669
Cyclohexan	1,252
Methylcyclohexan	0,942
o-Xylol	0,903
m-Xylol	0,731
p-Xylol	0,747
Pseudocumol	0,998
Äthylbenzol	0,768
Styrol	0,839
Chlorex	1,946

Für *Chlorex* wurde folgende Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität gefunden:

$$\lg \eta = \frac{783{,}2}{T} - 2{,}2966 \qquad (0° \text{ C} - 50° \text{ C})$$

Nach *A. H. Nissan* und Mitarbeitern ist eine Auswertung der dynamischen Viskosität in bezug auf die Molekülstruktur möglich, wenn man $\lg \eta$ im Vergleich zur reduzierten Temperatur T/T_B (T entspricht dabei der Versuchstemperatur in ° K und T_B der Siedetemperatur in ° K) betrachtet. Aus der Lage der charakteristischen Kurven (z. B. n-Paraffine, Cycloparaffine, aromatische Kw.) zueinander lassen sich Rückschlüsse auf die Molekülstruktur anderer flüssiger organischer Reinstoffe ziehen. Abb. 5 zeigt, daß die *Chlorex*-Kurve sich mehr dem Typus der ringförmigen Systeme anpaßt als der der n-Paraffine und des *Diäthyläthers* mit ihrem kettenförmigen Molekülbau, ein Ergebnis, das mit dem in Kapitel a) und d) gefundenen übereinstimmt.

Bei der Viskosität einer *Mischung* wird nach den Literaturangaben bei Verbindungs- oder Komplexbildung diese relativ zum additiven Verhalten erhöht (konvexe Kurven, unter Umständen sogar mit Maximalpunkten), bei Zerfall assoziierter bzw. komplexer Moleküle erniedrigt (konkave Kurven, unter Umständen sogar mit Minimalpunkten). Zwischen diesen extremen Fällen sind alle Variationen möglich; in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle wird allerdings ein konkaver Kurvenverlauf gefunden, insbesondere bei idealen oder nahezu idealen Mischungen.

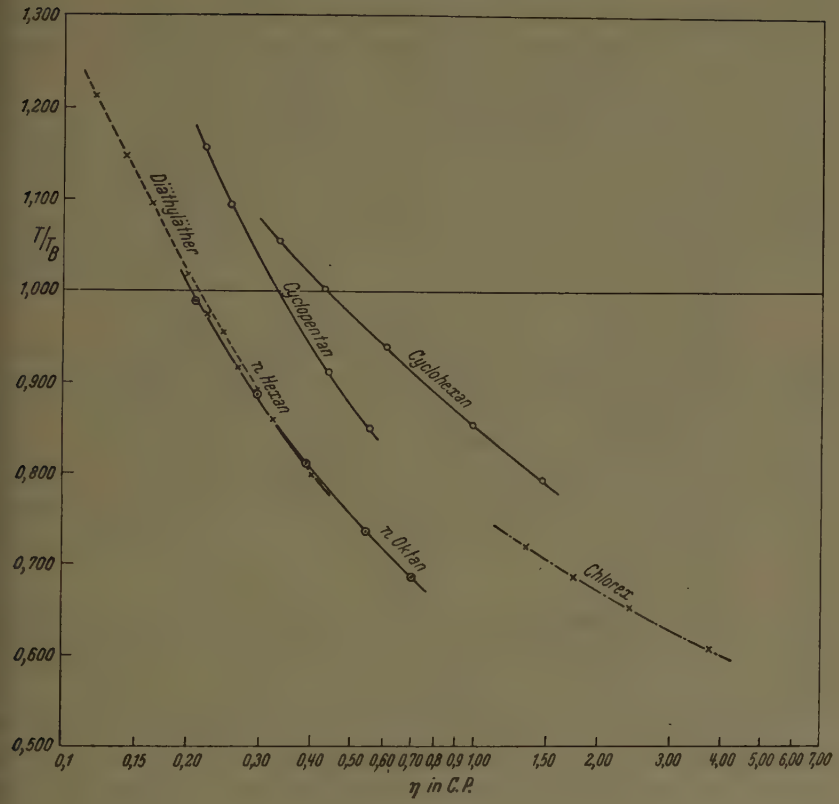


Abb. 5.

Alle η-x-Kurven der von uns untersuchten Mischungen sind *unteradditiv*. Tabelle 8 enthält die Angaben der maximalen Differenzen zwischen den experimentellen und additiven Werten in Prozenten.

f) Abweichungssinn der physikalischen Konstanten oder deren molaren Größen vom additiven Mischungsverhalten.

In binären flüssigen Mischungen zeigen die Konzentrationskurven der verschiedenen physikalischen Eigenschaften und der aus ihnen abgeleiteten molaren Größen im allgemeinen meßbare Abweichungen vom additiven Verhalten, ohne daß hiefür allgemeingültige Regeln angegeben werden können. Tabelle 9 gibt als Beitrag zu dieser Frage die Abweichungsrichtungen für die von uns untersuchten Mischungen wieder, wobei ein + überadditives, ein — unteradditives Verhalten ausdrückt.

Tabelle 8. Maximale Differenzen ($\eta_{exp} - \eta_{add}$) der Chlorexmischungen bei 20° C.

Chlorex mit	Δ_{max} (in %)
Benzol	— 19,3
Toluol	— 23,0
Cyclohexan	— 23,3
Methylcyclohexan	— 24,9
Äthylbenzol	— 23,2
n-Propylbenzol	— 18,8
n-Butylbenzol	— 17,2
n-Hexylbenzol	— 10,3
n-Heptylbenzol	— 7,9
n-Oktylbenzol	— 6,1
m-Xylol	— 20,9
p-Xylol	— 22,4
Pseudocumol	— 17,1
Styrol	— 16,3

Tabelle 9. Abweichungsrichtungen der Konzentrationskurven verschiedener physikalischer Eigenschaften der Mischungen von Chlorex mit verschiedenartigen Kohlenwasserstoffen bei 20° C.

Chlorex mit	ΔH	ΔC_p	ΔV	ΔR_D	ΔP	γ	ΔE	η
Benzol	+	0	—	0	+	—	—	—
Toluol	+	+	—	0	+	—	—	—
Cyclohexan	+	—	+	0	+	—	—	—
Methylcyclohexan	+	—	+	(—)	+	—	—	—
Äthylbenzol	+	+	+	0	+	—	—	—
n-Propylbenzol	+	+	+	0	+	—	—	—
n-Butylbenzol	+	+	+	0	+	—	—	—
n-Hexylbenzol	+	+	+	0	+	—	—	—
n-Heptylbenzol	+	(+)	+	0	+	—	—	—
n-Oktylbenzol	+	(+)	+	0	+	—	—	—
o-Xylol	+	(—)	+	0	+	—	—	—
m-Xylol	+	0	+	0	+	—	—	—
p-Xylol	+	+	(±)	0	+	—	—	—
Pseudocumol	+	(—)	+	0	+	—	—	—
Styrol	(∓)	+	—	0	+	—	—	—

Sämtliche Mischungen sind *endotherm* und es zeigt sich, daß außer ΔH auch die vier letzten Spalten ebenfalls jeweils einheitliches Vor-

zeichen haben. ΔR_D ist, wie zu erwarten war, überall praktisch gleich Null. ΔC_p ist überwiegend positiv, was Zunahme von ΔH (der endothermen Mischungsenthalpie) mit steigender Temperatur bedeutet.

ΔV ist bei drei relativ einfachen bzw. starren (Styrol!) Molekülen negativ, was also — entgegen verbreiteten Annahmen — *Kontraktion* bei *endothermer* Mischung bedeutet.

Dem Vorstand unseres Institutes, Herrn Prof. *L. Ebert*, möchten wir für seine Ratschläge zur Abfassung dieser Arbeit unseren besonderen Dank sagen.

Zusammenfassung.

Es werden die im Titel der Arbeit angeführten physikalischen Größen der *Reinstoffe* Benzol, Toluol, Cyclohexan, Methylcyclohexan, verschiedener Polymethylbenzole, Äthylbenzol, Styrol und Chlorex in bezug auf deren Molekülbau diskutiert. Ferner wird die gegenseitige Beeinflussung derselben physikalischen Größen der angeführten Reinstoffe und der homologen Reihe der n-Alkylbenzole in *Mischungen* mit *Chlorex* besprochen.

Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica.

X. Mitteilung: Studien über das Verhalten pflanzlicher Zellen gegenüber Chinonen.

Von

O. Hoffmann-Ostenhof und **Else Kriz.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 12. Febr. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Febr. 1948.)

In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung berichten *Gäumann, Jaag* und *Braun*[1] über Modellversuche zur Charakterisierung der Wirkungen der Antibiotica Patulin und Lykomarasmin. In dieser Arbeit beschreiben die Autoren u. a. Untersuchungen über die Wirkung dieser Antibiotica auf die Plasmahaut und die Vakuolenwand von Gewebe der Roten Rübe *(Beta vulgaris rubra)*. Die Tatsache, daß dieses Gewebe unter dem Einfluß verdünnter Lösungen von Patulin (nicht aber Lykomarasmin) bei 0° diese Lösungen rot färbt, während bei Zugabe von Wasser unter gleichartigen Bedingungen kein Austritt des in der Zellvakuole befindlichen Anthocyans stattfindet, bestimmen *Gäumann* und Mitarbeiter zu dem Schluß, daß Patulin imstande sei, die Vakuolenwand und die Plasmahaut derartig zu schädigen, daß sie für bestimmte Vakuoleninhaltsstoffe durchlässig werden. Die Autoren sprechen in diesem Zusammenhang von einer Zerstörung der Semipermeabilität der Plasmagrenzschichten. Die Schweizer Forscher vermeiden allerdings die Schlußfolgerung, daß diese oder eine ähnliche schädigende Wirkung auf die Zelle die Ursache des antibiotischen Effekts des Patulins sei.

Hotchkiss,[2] der den Wirkungsmechanismus der seinerzeit von *Dubos* und *Hotchkiss*[3] aus der Kulturflüssigkeit des aeroben sporenbildenden

---

[1] Exper. **3**, 70 (1947).

[2] Adv. Enzymology **4**, 153 (1944); Currents in Biochemical Research, herausgegeben von *D. E. Green*, S. 379, New York 1946.

[3] J. Exptl. Med. **73**, 629 (1941).

Bacillus brevis isolierten Antibiotica Gramicidin und Tyrocidin näher untersucht hat, schreibt die Wirkungen des Tyrocidins, das Polypeptidnatur hat, der Oberflächenaktivität dieser Substanz zu. Tyrocidin sei imstande, die Zellmembranen derartig zu schädigen, daß wichtige Zellbestandteile, wie etwa Phosphorsäure und Aminosäuren, aus der Zelle hinausdiffundieren können. Mit Tyrocidin behandelte Zellen zeigen einen starken Abfall ihrer Atmungsgröße bis zu etwa 5 bis 10% des ursprünglichen Wertes. Dies ist unter Berücksichtigung der mitgeteilten Tatsachen unschwer verständlich. Durch die Ausschwemmung von Coenzymen, Aktivatoren und Intermediärprodukten aus der Zelle erfolgt eine starke Verdünnung der aus vielen Komponenten zusammengesetzten Atmungssysteme.

Die Wirkungen einer Anzahl synthetisch dargestellter Substanzen auf Bakterien, so insbesondere aus der Gruppe der Kationenseifen,[4] sind nach *Hotchkiss* in ähnlicher Weise zu erklären.

In der vorliegenden Mitteilung soll nun über Versuche berichtet werden, die unternommen wurden, um festzustellen, ob die von uns untersuchten antibakteriellen Wirkstoffe aus der Gruppe der Chinone imstande sind, ähnliche Effekte gegenüber der Semipermeabilität von Zellmembranen zu verursachen.

I. Versuche an Roten Rüben.

Wir hielten uns im wesentlichen an die von *Gäumann* und Mitarbeitern angegebenen Versuchsbedingungen:

2 ccm frischer Rüben wurden in Stücke von etwa 10 × 10 × 2 mm geschnitten und gut ausgewaschen. Hierauf wurden sie mit 25 ccm eisgekühlter Lösung des zu untersuchenden Wirkstoffs übergossen und 24 Stunden im Kühlschrank bei 0° aufbewahrt. Die Lösung färbte sich rosa bis rot. Die Menge des herausdiffundierten Anthocyans wurde auf kolorimetrischem Wege bestimmt. Als Vergleichslösung (100% Anthocyan) diente die Lösung des Farbstoffs, die man erhält, wenn man 2 ccm Rübe mit Seesand verreibt und über Nacht in 25 ccm Wasser bei Zimmertemperatur auslaugen läßt. Analogversuche zu den von *Gäumann* durchgeführten Bestimmungen ergaben völlige Übereinstimmung.

Nachstehende Tabelle gibt in Prozenten die Menge des von den Rübenschnitzeln an die Lösung abgegebenen Anthocyans an. Blindversuche mit reinem Wasser ergaben abgegebene Anthocyanmengen von 0,1%; dieser Blindwert ist von den in der Tabelle verzeichneten Werten bereits abgezogen.

[4] Vgl. hierzu etwa die Arbeiten von *R. Kuhn* und Mitarbeitern über Invertseifen: Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1080 (1940) und folg. Mitteilungen.

Tabelle 1. Die unter Einwirkung von Chinonen aus Roten Rüben-Schnitzeln in 24 Std. bei 0° erhaltenen Mengen Anthocyan in Prozenten eines willkürlich gewählten Vergleichsstandards.

Substanz	Molare Konzentration des Wirkstoffs		
	10^{-3}	10^{-4}	höhere Verdünnung
Benzochinon	0,30	0,15	
Toluchinon	0,35	0,25	
p-Xylochinon	0	0	
m-Xylochinon	0	0	
Thymochinon	0,20	0,05	
4-Methoxytoluchinon	0,15	0,05	
Chlorbenzochinon	0,35	0,20	
p-Dichlorchinon	0	0	
m-Dichlorchinon	—	0	
Trichlormethylchinon	—	—	0,3 ($3 \cdot 10^{-5}$)
Dichlorthymochinon	—	—	0,3 ($5 \cdot 10^{-5}$)
1,2-Naphthochinon	—	—	0,1 ($5 \cdot 10^{-5}$)
2-Methylnaphthochinon	0,35 ($4,5 \cdot 10^{-4}$)	0,25	
2-Oxy-3-chlornaphthochinon	—	0,35	
2-Chlor-naphthochinon	0,15 ($3 \cdot 10^{-4}$)	0,1	

Das einzige in 10^{-2}-molarer Konzentration untersuchbare Chinon, das Benzochinon, ergab unter diesen Bedingungen 2,0%. Eine vergleichsweise Bestimmung des unter Einwirkung einer sogenannten Invertseife (Oktadecyl-dimethyl-benzyl-ammonium-chlorid) in 10^{-3}-molarer Lösung bei gleichen Versuchsbedingungen ausgeschiedenen Anthocyans ergab den Wert von 6,75%.

Sämtliche Versuche wurden, wie erwähnt, bei 0° durchgeführt. Bei höheren Temperaturen ist die Wirkung der untersuchten Substanzen eine beträchtlich stärkere. Wir wollen dies hier am Beispiel des p-Xylochinons zeigen, das ja bei 0° keinen meßbaren Effekt auf die Semipermeabilität zeigt.

Tabelle 2. Die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Anthocyanmengen bei Behandlung der Rübenschnitzel mit Lösungen von p-Xylochinon. (In Prozenten des gleichen Standards wie bei Tabelle 1.)

Temperatur	Molare Konzentration des b-Xylochinons		
	10^{-3}	10^{-4}	0 (r. Wasser)
0°	0	0	0
10°	0	0	0
20°	0,25	0	0
30°	1,55	0,50	0
40°	3,25	2,47	0,57

Leider konnten Chinone aus der Klasse der Naphthazarine, die wegen ihrer starken antibiotischen Wirkungen interessant sind, nicht auf ihre Wirkung auf die Zellmembranen der Roten Rübe untersucht werden, da die Eigenfärbung der Lösung dieser Substanzen eine kolorimetrische Bestimmung des ausgeschiedenen Anthocyans unmöglich macht.

II. Versuche über die Beeinflussung der Permeabilität der Hefezelle für Phosphationen.

Als zweiten Modellorganismus für die Untersuchung der Permeabilitätsverhältnisse durch Chinone wählten wir die Hefe. Nach einer Untersuchung von *M. Malm*[5] aus dem Laboratorium von *J. Runnström* nehmen frische Hefezellen immer, verarmte hingegen nur ab einer bestimmten Mindestkonzentration anorganische Phosphatlösungen aus der umgebenden Flüssigkeit auf. Bei niedrigerem p_H soll die Hefe bedeutend mehr Phosphat absorbieren als bei höherem. Nach den Messungen von *Malm* handelt es sich hier um eine Diffusion gegen das Konzentrationsgefälle; *Malm* hat die Hefezellen auf ihren Phosphatgehalt untersucht und Konzentrationen von etwa $4 \cdot 10^{-2}$-M innerhalb der Zellen festgestellt. Diese Angabe erscheint uns allerdings deshalb zweifelhaft, weil der Autor die Phosphatbestimmung vermutlich nach der Methode von *Fiske* und *Subharow* bestimmt hat; nach neueren Untersuchungen werden unter dem Einfluß der hierbei verwendeten Reagentien organische Phosphorsäureverbindungen, wie z. B. die sehr empfindlichen Acylphosphate, hydrolysiert und die abgespaltene Phosphorsäure scheint dann im Resultat beim anorganischen Phosphat auf. Es dürften also wahrscheinlich weitaus geringere Mengen anorganisches Phosphat in der Hefezelle zugegen sein, so daß man kaum von einer Diffusion gegen das Konzentrationsgefälle sprechen darf.

Wir haben nun die Versuche von *Malm* mit einer uns zur Verfügung stehenden Preßhefe (geliefert von den *Mautner-Markhoff*schen Preßhefefabriken, Wien XI) nachgearbeitet. Unsere Resultate stimmten größenordnungsmäßig mit den von *Malm* erhaltenen überein; die Abweichungen lassen sich durch die verschiedene Provenienz der Preßhefe (*Malm* benützte eine Hefesorte der schwedischen Hefefabrik *Rotebro*) leicht erklären.

Wir arbeiteten nach der folgenden Methodik: 1,5 g Hefe wurde mit 5 ccm Flüssigkeit, die Phosphat und eventuell den zu untersuchenden Wirkstoff in den entsprechenden Konzentrationen enthielt, versetzt und 1 Stunde lang bei 30° im Thermostaten geschüttelt. Die Hefe wurde nun

[5] Naturwiss. **29**, 318 (1941).

abzentrifugiert und die Phosphatbestimmung nach *Fiske* und *Subharow* (in der Modifikation von *Theorell*[6] an einer abgemessenen Menge der überstehenden Flüssigkeit durchgeführt.

Ebenso wie *Malm* fanden wir, daß bei Versuchen ohne Wirkstoff das Eindringen von Phosphat in frische Hefe im gewählten Konzentrationsbereich von $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ bis $7 \cdot 10^{-2}$-M nicht von der Phosphatkonzentration der Außenlösung, dagegen aber stark vom p_H derselben abhängig ist. Bei $p_H = 6{,}8$ wurden nur mehr zwei Drittel, bei $p_H = 8$ gar nur mehr die Hälfte derjenigen Phosphatmenge von den Zellen aufgenommen, die wir bei $p_H = 5{,}6$ feststellen konnten. *Malm* findet bei seinen Versuchen eine noch stärkere p_H-Abhängigkeit der Phosphataufnahme.

Bei Hefe, die durch 18stündiges Schütteln mit Wasser (1,5 g Hefe auf 50 ccm Wasser) an Inhaltsstoffen verarmt war, konnten wir in Übereinstimmung mit *Malm* eine gewisse Konzentrationsabhängigkeit der Phosphataufnahme feststellen; die p_H-Abhängigkeit ist hingegen die gleiche wie bei frischer Hefe. Verarmte Hefe nimmt im Durchschnitt etwa 40% weniger an Phosphat auf als frische Hefe.

Tabelle 3. Phosphataufnahme von 1,5 g Preßhefe in Prozenten der Phosphatkonzentration der Außenlösung.

Hefe p_H	molare Konzentration		
	$7 \cdot 10^{-2}$	$4{,}2 \cdot 10^{-2}$	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$
frische Hefe	15,9	18,1	15,6
$p_H = 5{,}6$			
$p_H = 6{,}8$	9,1	10,5	12,4
$p_H = 8{,}0$	9,6	6,7	8,6
verarmte Hefe			
$p_H = 5{,}6$	11,3	9,7	9,1
$p_H = 6{,}8$	7,6	6,7	4,5
$p_H = 8{,}0$	8,8	6,7	1,1

Es konnte nun festgestellt werden, daß unter dem Einfluß einer Anzahl von Chinonen eine größere Menge von Orthophosphat von der Hefezelle aufgenommen wird als unter den vorher beschriebenen Bedingungen. Die beobachteten Effekte sind allerdings nicht sehr groß und liegen nahe der Fehlergrenze der Methodik; sie sind aber trotzdem recht gut reproduzierbar. In der folgenden Tabelle 4 sind die Daten dieser Versuchsreihe wiedergegeben.

[6] Biochem. Z. **230**, 1 (1931).

Tabelle 4. Perzentuelle Vermehrung der Phosphataufnahme durch Preßhefe unter dem Einfluß von Chinonen.
Phosphatkonzentration: $4{,}2 \cdot 10^{-2}$, $p_H = 6{,}8$, 30°.

Substanz	frische Hefe molare Konzentration			verarmte Hefe molare Konzentration		
	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Benzochinon	4,0	2,9	2,2	4,0	1,8	0
Toluchinon	3,2	2,6	2,1	3,7	1,5	0
4-Methoxytoluchinon	—	0	0	—	0	0
Chlorbenzochinon	—	9,8	5,2	—	7,2	3,6
1,2-Naphthochinon	8,2*	5,0	4,0	5,5*	4,5	2,0
2-Methylnaphthochinon	—	—	1,7	—	—	1,0
2-Chlornaphthochinon	—	—	5,0	—	—	3,0
2-Chlor-3-oxynaphthochinon	—	9,5	6,9	—	8,0	4,9
Naphthazarin	—	7,0	3,5	—	5,5	4,0

* $8 \cdot 10^{-4}$.

Die p_H-Abhängigkeit der Erhöhung der Phosphataufnahme ist in Tabelle 5 für den Fall des Benzochinons dargestellt.

Tabelle 5. Perzentuelle Vermehrung der Phosphataufnahme von Preßhefe unter dem Einfluß von verschieden molaren Lösungen bei verschiedenen p_H-Werten.

pH	frische Hefe molare Konzentration			verarmte Hefe molare Konzentration		
	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
5,6	11,8	7,8	7,6	4,5	1,5	0
6,8	4,0	2,9	2,2	4,0	1,8	0
8,0	4,8	1,6	0	1,1	0	0

Unter Einwirkung der schon erwähnten Invertseife Oktadecyldimethyl-benzyl-ammoniumchlorid tritt interessanterweise der umgekehrte Effekt auf; die Hefe nimmt geringere Mengen an Phosphat auf als ohne Behandlung mit dem oberflächenaktiven Wirkstoff. So absorbierte die Preßhefe unter der Einwirkung von einer $2 \cdot 10^{-3}$-molaren Lösung dieser Invertseife 4,0% weniger Phosphat als in den Versuchen ohne Wirkstoff; eine Verringerung der Phosphataufnahme war auch noch bei einer $4 \cdot 10^{-4}$-molaren Lösung feststellbar. Bei diesen Versuchen war kein Unterschied in der Wirkung auf frische und auf verarmte Hefezellen zu beobachten.

Zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen wurden weiters folgende Kontrollversuche durchgeführt: 1,5 g Hefe in 5 ccm Wasser bzw. Chinon- oder Invertseifenlösung wurden 1 Stunde ohne Phosphatzusatz bei 30° im Thermostaten geschüttelt; darnach wurde die Phosphatmenge bestimmt, die sich nach dieser Behandlung in der Außenlösung befand, also während des Versuchs von der Zelle abgegeben wurde. Weder reines Wasser noch Chinonlösungen verursachten ein Hinausdiffundieren des Phosphats aus der Zelle; nach der Behandlung mit Invertseife befanden sich hingegen meßbare Mengen Phosphats in der Außenlösung und zwar bei Verwendung einer $2 \cdot 10^{-3}$-molaren Invertseifenlösung etwa 1 mg P_2O_5 in 5 ccm, bei verdünnteren Lösungen entsprechend weniger. Bei Konzentrationen unter $4 \cdot 10^{-4}$-molar ist ein derartiger Effekt nicht mehr feststellbar.

III. Diskussion der Ergebnisse.

Die berichteten Resultate zeigen, daß Chinone wohl imstande sind die Semipermeabilität von pflanzlichen Zellen in einem gewissen Ausmaß zu beeinflussen. Wir haben hier über zwei grundlegend verschiedene Systeme berichtet, denn während wir bei dem Gewebe der Roten Rübe einfach die Fähigkeit der Zellmembranen Anthocyane an die Außenlösung abzugeben, bzw. die Unfähigkeit dieser Membranen unter dem Einfluß der angewandten Wirkstoffe das Anthocyan in der Zelle zurückzuhalten, untersucht haben, handelt es sich bei der Phosphataufnahme der Hefezelle um einen weit verwickelteren Prozeß.

Bei der Roten Rübe scheint es unzweifelhaft zu sein, daß die untersuchten Chinone und in viel stärkerem Maße die angewandte Invertseife auf die Zellwände bzw. Plasmahäutchen in dem Sinne wirken, daß eine strukturelle Veränderung stattfindet, die wahrscheinlich als Denaturierung von bestimmten Proteinen zu deuten ist. Die gerbende Wirkung der Chinone ist ja ebenso bekannt wie die denaturierende Wirkung der oberflächenaktiven Substanzen vom Typus der Invertseifen auf Eiweißstoffe. Dadurch wird die streng selektive Semipermeabilität der Zellmembranen geschädigt. Der Austritt des Anthocyans aus den so behandelten Zellen ist also ein einfacher Diffusionsvorgang; die Anthocyankonzentration in der Außenlösung kann als Maß für die Diffusionsgeschwindigkeit aufgefaßt werden und letztere ist vom Grad der Gewebeschädigung abhängig. Die Versuche zeigen, daß die Chinone qualitativ ebenso wie die Invertseife imstande sind, eine Schädigung der Zellwände (und wahrscheinlich auch der Plasmahäutchen) bei der Roten Rübe zu verursachen und zwar in einem weit höheren Maße als das Patulin, welches von *Gäumann*[1] auf diese Fähigkeit untersucht wurde.

Bedeutend schwieriger ist wohl die Deutung der bei den Versuchen über die Phosphataufnahme der Hefezellen erhaltenen Ergebnisse.

Malm[5] gibt in seiner kurzen Mitteilung keine ausreichende Erklärung für die von ihm beobachteten Phänomene; er kündigt eine solche für eine spätere Arbeit an, die aber in den seither erschienenen Veröffentlichungen des Autors nicht enthalten ist. Wir halten es deshalb für angezeigt, einen derartigen Erklärungsversuch vorauszuschicken.

Die Hefe braucht das Orthophosphat als Aktivator des Gärungsprozesses, des der Hefe eigenen und für ihre Lebensvorgänge erforderlichen Stoffwechselgeschehens. Sie ist imstande, aus dem anorganischen Phosphat eine energiereiche Phosphorsäurebindung herzustellen, die an Adenosindiphosphorsäure weitergegeben wird, wodurch Adenosintriphosphorsäure gebildet wird. Dies geschieht bei der Oxydation der Phosphotriose (3-Phospho-glycerinaldehyd) zu 1,3-Diphospho-glycerinsäure. Eine Phosphokinase überträgt dann das Phosphorsäureradikal an der Carboxylgruppe auf die Adenosindiphosphorsäure, wobei 3-Phosphoglycerinsäure übrigbleibt und dann auf bekanntem Wege weiter zu Brenztraubensäure verarbeitet wird. Die Hefezelle ist daher während der Gärung gezwungen, dauernd frisches anorganisches Phosphat aus dem Kulturmedium nachzuschaffen, um den Bedürfnissen ihres Stoffwechsels nachzukommen. Unter diesen Voraussetzungen werden nunmehr die Beobachtung, daß verarmte Hefe nur geringere Phosphatmengen aufzunehmen imstande ist, ebenso wie die p_H-Abhängigkeit der Phosphataufnahme leichter verständlich. Verarmte Hefe besitzt keine Ausgangsprodukte für den Gärprozeß; ihr Stoffwechselgeschehen ist weitgehend eingeschränkt. Sie hat deshalb einen geringen Phosphatbedarf und es steht ihr vielleicht sogar noch eine gewisse Menge unverbrauchten anorganischen Phosphats innerhalb der Zelle zur Verfügung. Deshalb nimmt sie wohl aus einer hochkonzentrierten Phosphatlösung das Salz auf, ist aber nicht imstande, aus stark verdünnten Lösungen Phosphat gegen das Konzentrationsgefälle zu resorbieren. Frische Hefe verbraucht hingegen für ihre Stoffwechselprozesse stets Phosphat, weshalb der Gehalt an wirklichen anorganischen Phosphat in der Zelle immer recht gering ist und die Zellen auch aus verdünnten Lösungen Phosphat resorbieren.

Wie schon oben erwähnt, halten wir die Phosphatbestimmungen, welche *Malm*[5] an der Hefezelle durchgeführt hat, aus methodischen Gründen für unzuverlässig; wir stützen uns hier insbesondere auf die Untersuchungen von *Lipmann*,[7] der nachgewiesen hat, daß bei der üblichen Phosphatbestimmung nach *Fiske* und *Subharow* durch die bei dieser Methode verwendeten Reagentien die sehr empfindlichen Acylphosphate hydrolysiert werden, so daß außer dem anorganischen Orthophosphat auch noch die abgespaltenen Phosphorsäurereste der Acylphosphate mitbestimmt werden, was die erhaltenen Werte natürlich stark verfälschen kann. Wir nehmen deshalb an, daß die Konzentration an wirklichem anorganischen Phosphat in der

[7] Adv. Enzymology **6**, 231 (1946).

frischen Hefezelle eine sehr geringe ist; eine exakte Bestimmung dieses Phosphatgehalts stößt allerdings auf große Schwierigkeiten und konnte bisher hier noch nicht durchgeführt werden.

Die oben ausgeführte Theorie ist auch imstande, die Beobachtung von *Malm*, daß verarmte Hefe nach dreistündigem Schütteln mit Glucoselösung wieder fähig wird, Phosphat aus verdünnteren Lösungen zu resorbieren, zu erklären. Durch die Glucosezugabe erhält die Hefezelle den Rohstoff für den Gärungsprozeß und wird dadurch wieder phosphatbedürftig. Auch die p_H-Abhängigkeit der Phosphataufnahme läßt sich auf diesem Wege deuten: das Optimum der Gärfähigkeit der Hefe wird im schwach sauren Medium erreicht; im alkalischen Medium nimmt der Gärprozeß zum Teil einen anderen Verlauf (dritte Vergärungsform nach *Neuberg*); Acetaldehyd wird unter diesen Bedingungen nach *Cannizzaro* dismutiert und steht daher nicht mehr zur Reoxydation der reduzierten Cozymase zur Verfügung. Die Folge davon ist, daß ein Teil des Phosphoglycerinaldehyds die Rolle des Acetaldehyds übernimmt und zu Phosphoglycerin reduziert wird, das durch die α-Glycerophosphatase zu Glycerin und Orthophosphorsäure gespalten wird. So steht eine größere Menge anorganischen Phosphats zur Verfügung; außerdem wird ein Teil des Phosphoglycerinaldehyds nicht der früher geschilderten mit einer Phosphorylierung gekoppelten Oxydation zu 1,3-Diphospho-glycerinsäure unterzogen, so daß auch der Bedarf an Phosphorsäure ein geringerer ist. Die geringere Phosphataufnahme im alkalischen Medium wird dadurch wohl eindeutig geklärt.

Nach dieser Analyse der von *Malm* durchgeführten und von uns teilweise reproduzierten Versuche soll nun die Deutung der von uns beobachteten Vermehrung der Phosphataufnahme unter dem Einfluß von Chinonlösungen versucht werden. Es stehen hier grundsätzlich zwei Erklärungsmöglichkeiten zur Debatte: erstens eine Veränderung der Semipermeabilität der Zellmembranen in ähnlicher Art, wie sie bei den Versuchen an *Beta vulgaris rubra* beobachtet wurde. Eine andere Möglichkeit wäre, daß die Chinone einen fördernden Einfluß auf die Teilprozesse der Gärung haben, die anorganisches Phosphat verbrauchen und dadurch den Phosphatbedarf der Zelle erhöhen.

Für die erste Anschauung spricht, daß die Wirkungsreihen bei der Rübe und bei Hefe weitgehend übereinstimmen (s. Tabelle 6).

Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, mit Ausnahme der Stellung von 2-Methylnaphthochinon und 2-Chlornaphthochinon eine vollkommene.

Gegen diese erste Erklärungsmöglichkeit sprechen aber besonders unsere Kontrollversuche, welche beweisen, daß der Einfluß der angewandten Chinonlösungen nicht genügt, die Zellmembranen der Hefe soweit zu schädigen, daß die Hefezelle Orthophosphat an die umgebende Flüssigkeit abgibt. Eine einseitige Schädigung im Sinne einer größeren

Durchlässigkeit nur in einer Richtung erscheint uns denn doch recht unwahrscheinlich.

Tabelle 6. Reihung der Chinone nach der Stärke ihrer Wirkung.

Rote Rüben	Hefe
2-Chlor-3-oxy-naphthochinon	2-Chlor-3-oxy-naphthochinon
Chlorbenzochinon	Chlorbenzochinon
2-Methylnaphthochinon	2-Chlornaphthochinon
1,2-Naphthochinon	1,2-Naphthochinon
Toluchinon	Toluchinon
Benzochinon	Benzochinon
2-Chlornaphthochinon	2-Methylnaphthochinon
4-Methoxytoluchinon	4-Methoxytoluchinon

Es erscheint uns deshalb die Annahme glaubhafter, daß die Chinone in irgend einer Form die Orthophosphat benötigenden Teilprozesse der Gärung fördern und dadurch den Phosphatbedarf der Zelle erhöhen. Es wäre z. B. vorstellbar, daß das Initialstadium der Gärung, in welchem ein Teil des Phosphoglycerinaldehyds die Rolle eines Wasserstoffakzeptors übernehmen muß, weil noch kein Acetaldehyd gebildet wurde, dadurch umgangen wird, daß die Chinone als Wasserstoffakzeptoren den Acetaldehyd vertreten können, wozu sie ja in hervorragendem Maße befähigt erscheinen. Dadurch würde der Phosphatbedarf der Zelle gesteigert werden, da kein Phosphoglycerinaldehyd mehr zu Phosphoglycerin hydriert würde, also eine erhöhte Menge jener Substanz für die oxydative Phosphorylierung zur Verfügung stünde und anderseits kein zusätzliches Phosphat aus der Hydrolyse von Phosphoglycerin mehr in Anspruch genommen werden könnte. Somit wäre die quantitativ verschiedene Wirkung ihrer verschiedenen Fähigkeit in die Zelle einzudringen, zuzuschreiben, denn grundsätzlich müßten alle Chinone in gleicher Weise befähigt sein, als Wasserstoffakzeptoren zu fungieren. Vielleicht läßt sich mit dieser Vorstellung auch die Übereinstimmung der Wirkungsreihen unserer beiden Versuchsserien erklären.

Die Verringerung der Phosphataufnahme durch Einwirkung der Invertseifenlösung, ließ sich dann durch die Vorstellung deuten, daß die durch den Wirkstoff geschädigten Zellen wichtige Teilnehmer an den Gärungsreaktionen an das Außenmedium abgeben, wodurch die beteiligten Systeme in der Zelle derart verdünnt werden, daß die Gärung und damit der Phosphatbedarf verringert wird. Dafür spricht insbesondere die mitgeteilte Beobachtung, daß unter der Einwirkung von Invertseifenlösung die Zelle meßbare Mengen Phosphats an ein phosphatfreies Medium abgibt.

Wir sind uns der Tatsache bewußt, daß die hier angeführten Erklärungsversuche noch weitgehender experimenteller Stützung bedürfen. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Zusammenfassung.

Es wird über Versuche berichtet, die unternommen wurden, um festzustellen, ob die antibakteriellen Wirkstoffe der Chinongruppe imstande sind, ebenso wie etwa das von *Hotchkiss* auf diese Fähigkeit untersuchte Tyrocidin, pflanzliche Zellmembranen in ihrer streng selektiven Semipermeabilität zu schädigen. Es konnte festgestellt werden, daß bei Geweben von *Beta vulgaris rubra* tatsächlich manchen Chinonen die Fähigkeit zukommt, die Zelmembranen und Plasmahäutchen derart zu verändern, daß diese sonst zurückgehaltenes Anthocyan an die Außenflüssigkeit abgeben.

Weiters wurde versucht, die seinerzeit von *Malm* beschriebene Phosphataufnahme der Hefezelle auf ihre Beeinflußbarkeit durch Chinonlösungen zu untersuchen. Unter der Einwirkung von solchen Lösungen tritt eine meßbare Vermehrung der Phosphataufnahme ein; allerdings dürfte diese Erscheinung nicht auf einer Veränderung der Permeabilitätsverhältnisse beruhen, sondern durch eine Beeinflussung der Stoffwechselvorgänge und eine damit verbundene Erhöhung des Phosphatbedarfs der Hefezelle zu erklären sein.

Zusammenhänge zwischen den beschriebenen Effekten und der antibiotischen Wirkung der untersuchten Chinone konnten nicht festgestellt werden.

Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica.

XI. Mitteilung: Hemmwirkungen verschiedener Chinone auf einige Phosphomonoesterasen der Hefe.

Von

O. Hoffmann-Ostenhof und **Elisabeth Putz.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 14. Febr. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Febr. 1948.)

Obwohl über die Bedeutung der Phosphomonoesterasen für den Stoffwechsel der lebenden Zelle noch nicht sehr viel bekannt ist, scheint diese Enzymgruppe, deren Vertreter in verschiedensten tierischen und pflanzlichen Geweben, wie auch in Mikroorganismen oft in großer Konzentration vorkommen, doch eine bedeutende Rolle im chemischen Geschehen der lebenden Zelle zu spielen. Nach *Roche*[1] können wir vier verschiedene Typen sogenannter isodynamer Phosphomonoesterasen unterscheiden, die sich voneinander durch verschiedene p_H-Optima, Substratspezifität und Verhalten gegen Aktivatoren und Effektoren streng voneinander trennen lassen.

Bei unseren Untersuchungen über die Biochemie der Chinone schien es uns nun wünschenswert, den Einfluß unserer Wirkstoffe auf die Aktivität dieser Fermentsysteme zu prüfen. In der vorliegenden Mitteilung wollen wir über Hemmungserscheinung an Phosphomonoesterasen der Hefe berichten. In der Hefe kommen nach den eingehenden Forschungen von *Schäffner* und *Krumey*[2] von den vier erwähnten isodynamen Phosphomonoesterasen wahrscheinlich drei vor, von denen allerdings eine, und zwar diejenige, welche in ihrer Spezifität und in ihrem p_H-Optimum der Nierenphosphatase entspricht, nicht ausreichend charakterisiert zu sein scheint. Die Verteilung dieser Phosphatasen ist bei verschiedenen Heferassen wechselnd. Wir haben uns hier auf die

[1] Helv. chim. Acta **29**, 1253 (1946).
[2] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **255**, 145 (1938).

Untersuchung zweier Fermentsysteme beschränkt, die in ihrer Spezifität und ihrem p_H-Optimum merkliche Unterschiede zeigen, nämlich der sogenannten Oberhefenphosphatase nach *H.* und *E. Albers*,[3] welche ein p_H-Optimum zwischen 3,8 und 4,2 zeigt und α- und β-Glycerophosphat etwa im Verhältnis von 4 zu 10 angreift, und die α- Glycerophosphatase nach *Schäffner* und *Bauer*,[4] deren p_H-Optimum etwa bei 6,4 liegt und welche β-Glycerophosphat kaum angreift.

Methodik.

Darstellung der Fermentpräparate: Die α-Glycerophosphatase wurde genau nach den Angaben von *Schäffner* und *Krumey*[2] hergestellt. Zu den Glycerinextrakten aus getrockneter Unterhefe, die wir der *Schwechater Brauerei*, Wien-Schwechat, verdanken, wurde 1/100-molares Magnesiumsulfat als Aktivator hinzugesetzt.

Die Darstellung der Oberhefenphosphatase wurde zuerst nach der Vorschrift von *H.* und *E. Albers*[3] durch fermentative Freilegung mit Hilfe eines Extrakts von Grünmalz versucht. Die erhaltene Fermentlösung war aber nur in sehr geringem Ausmaß phosphataseaktiv, was wir der Tatsache zuschreiben, daß die von uns verwendete Preßhefe (aus den *Mautner-Markhoff*schen Preßhefefabriken, Wien XI) sich von dem Ausgangsprodukt der genannten Autoren stark unterschied.

Wir versuchten darauf, das Ferment vermittels gereinigten Dioxans zu extrahieren. Dies gelang uns, aber mit ziemlich wechselndem Erfolg, da sich jede einzelne Hefelieferung von den vorangehenden in ihren Eigenschaften unterschied.

Es mag hier erwähnt werden, daß es uns zweimal gelang, durch 90 Minuten dauernde Extraktion mit Dioxan hochaktive Fermentextrakte zu erhalten, die bei langsamer Zugabe von Ammoniak-Ammonchloridpuffer ($p_H = 8$) Kristalle ausschieden; nach Filtration zeigte sich, daß die gesamte Phosphataseaktivität in den Kristallen enthalten war. Diese Kristalle denaturierten jedoch sehr rasch und verloren in Kürze ihre Aktivität. Da wir diese Kristalle mit späteren Hefesendungen nicht mehr reproduzieren konnten, sind wir nicht in der Lage, genaue Aussagen darüber zu machen, ob es sich hier um kristallisierte Oberhefenphosphatase gehandelt hat, oder ob die Phosphatase an irgendwelche kristalline Begleitstoffe adsorbiert war. Die Kristallisierung der Oberhefenphosphatase ist unseres Wissens noch niemals in der Literatur beschrieben worden.

Um nun zu einem zuverlässigen und haltbaren Fermentpräparat zu kommen, legten wir schließlich die Oberhefenphosphatase durch Kryolyse frei. Die frische Hefe wurde nach ein- bis zweitägigem Aufbewahren im Eisschrank mit fester Kohlensäure (oder flüssiger Luft) eingefroren und

[3] Ark. Kem. Mineral. Geol. **12** (B), Nr. 3 (1935); Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **235**, 47 (1935).

[4] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **232**, 66 (1935).

so einen Tag lang stehen gelassen. Sie wurde dann eine Woche lang bei 5° aufbewahrt, wobei Verflüssigung und langsame Autolyse unter geringer Gasentwicklung eintrat. Dann wurde mit der fünffachen Menge 25%igen Dioxans $1^1/_2$ Stunden bei 10° extrahiert und die Hefereste abzentrifugiert. Dieser Extrakt hatte zwar keine sehr hohe Phosphataseaktivität, war aber vergleichsweise recht stabil.

Außerdem wurden noch Hemmungsversuche gegenüber der Phosphataseaktivität von Oberhefensuspensionen durchgeführt.

Durchführung der Hemmungsversuche: Die Versuchsansätze bestanden aus 2 ccm Fermentlösung, 2 ccm 0,5-normaler Pufferlösung (bei α-Glycero phosphatase Citrat-NaOH-Puffer von p_H 6,4, bei Oberhefenphosphatase Citrat-HCl-Puffer von p_H 4,0), 1 ccm Substratlösung (in den meisten Fällen Natrium-α-glycerophosphat entsprechend 7,5 mg organisch gebundenem Phosphor), 4 ccm Chinonlösung der zu untersuchenden Konzentration sowie 1 ccm Magnesiumsulfatlösung bzw. bei Oberhefenphosphatase, wo Magnesiumionen keine aktivierende Wirkung zeigen, Wasser. Gesamtmenge des Versuchsansatzes 10 ccm.

Die auf 30° vorgewärmten Lösungen wurden nach der Mischung 20 Minuten im Schüttelthermostaten bei 30° geschüttelt und dann in 2 ccm der überstehenden Lösung die Menge freigesetzten anorganischen Phosphats nach der Methode von *Fiske* und *Subharow* bestimmt. Bei Verwendung von Oberhefensuspensionen mußte vor der Phosphorsäurebestimmung die Hefe abzentrifugiert werden.

Ergebnisse.

Die unter den geschilderten Bedingungen erhaltenen Hemmungswerte sind für den Fall der α-Glycerophosphatase in Tabelle 1 wiedergegeben.

Die untersuchte α-Glycerophosphatase zeigte praktisch keine Wirkung auf β-Glycerophosphat.

Die Wirkung der Chinone auf Oberhefenphosphatase war allgemein eine weitgehend ähnliche. Die perzentuellen Hemmwerte sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die untersuchte Oberhefenphosphatase zeigte eine etwas stärkere Wirkung auf β-Glycerophosphat als auf α-Glycerophosphat; Hemmwerte unter Verwendung des β-Isomeren waren innerhalb der Versuchsfehlergrenzen völlig gleich mit den angeführten Werten.

Wie erwähnt, wurden auch Versuche mit Oberhefensuspensionen durchgeführt. Die Chinone zeigten auch in diesen Fällen ähnliche Hemmungserscheinungen gegenüber der Phosphataseaktivität; bemerkenswert ist es, daß die erhaltenen Hemmwerte im allgemeinen gut mit den in Tabelle 2 angeführten übereinstimmen und nur Benzochinon und Tolu-

chinon aus der Reihe fallen. Diese beiden einfachsten Substanzen der Reihe hemmten die Phosphatasewirkung der Hefesuspension in bedeutend geringerem Ausmaß als die Aktivität des mittels Kryolyse und Dioxanextraktion gewonnenen Fermentpräparates.

Tabelle 1. Perzentuelle Hemmung der Aktivität der α-Glycerophosphatase durch Chinone. $p_H = 6{,}4$, 30°, Versuchsdauer 30 Minuten.

Substanz	Perzentuelle Hemmung der Spaltung von Natrium-α-glycerophosphat bei verschieden molarer Konzentration der Hemmstoffe.			
	4.10^{-3}	4.10^{-4}	4.10^{-5}	höhere Verdünn.
Benzochinon	84	25	10	
Toluchinon	100	63	38	
m-Xylochinon	—	18	0	
p-Xylochinon	—	15	0	
Thymochinon	—	—	18	
4-Methoxytoluchinon	—	3	0	
Chlorbenzochinon	—	17	4	
m-Dichlorbenzochinon	—	5	0	
p-Dichlorbenzochinon	—	—	0	
1,2-Naphthochinon	—	—	—	15 ($4 . 10^{-6}$)
Chlor-1,4-naphthochinon	—	—	20	
Methyl-1,4-naphthochinon	—	—	16	
2,3-Dichlornaphthochinon	—	—	22	
2-Chlor-3-oxynaphthochinon	—	40	17	
Lawson	—	—	28	
Naphthazarin	—	—	—	16 ($1 . 10^{-6}$)

Tabelle 2. Perzentuelle Hemmung der Aktivität der Oberhefenphosphatase durch Chinone. $p_H = 4{,}0$, 30°, Versuchsdauer 30 Minuten. Keine Aktivierung.

Substanz	Perzentuelle Hemmung der Spaltung von Natrium-α-glycerophosphat bei verschieden molarer Konzentration der Hemmstoffe.			
	4.10^{-3}	4.10^{-4}	4.10^{-5}	höhere Verdünn.
Benzochinon	32	15	0	
Toluchinon	36	18	7	
m-Xylochinon	—	15	4	
p-Xylochinon	—	17	8	
p-Dichlorbenzochinon	—	—	4	
4-Methoxytoluchinon	—	11	0	
1,2-Naphthochinon	—	—	—	15 ($4 . 10^{-6}$)
2-Methyl-1,4-naphthochinon	—	—	0	
2-Chlornaphthochinon	—	—	7	
2-Chlor-3-oxynaphthochinon	—	18	5	
Naphthazarin	—	—	—	0 ($1 . 10^{-6}$)

Diskussion.

Unsere Ergebnisse zeigen, daß die Phosphomonoesterasen der Hefe, ebenso wie die alkalische Monophosphoesterase, welche von *Sizer*[5] in dieser Richtung untersucht wurde, von Chinonen in ihren Aktivitäten gehemmt werden können. Die gemessenen Effekte sind von Substanz zu Substanz verschieden, aber in manchen Fällen durchaus beträchtlich.

Die Reihung der Chinone gibt bei beiden untersuchten Monophosphoesterasen der Hefe ein ziemlich gleichartiges Bild; in beiden Fällen scheint bemerkenswerterweise das Toluchinon der stärkste Inhibitor zu sein, darauf folgt das Benzochinon und von den Derivaten der Naphthochinone ist das 2-Chlor-3-oxy-1,4-naphthochinon der aktivste Hemmstoff. Es scheint im allgemeinen, daß die α-Glycerophosphatase ein empfindlicheres System darstellt als die Oberhefenphosphatase; insbesondere Naphthochinonderivate zeigen gegenüber dem letzteren System nur recht geringe Hemmwirkung. Ein Vergleich der erhaltenen Reihungen mit denjenigen, die wir in früheren Versuchen mit anderen Fermentsystemen (Urease,[6] Katalase,[7] Papain,[8] Amylasen[9]) gefunden wurden, läßt keinerlei Gemeinsamkeiten erkennen. Daraus läßt sich annehmen, daß der Hemmungsmechanismus der Chinone gegenüber der Phosphataseaktivität ein anderer sein muß als der bei den genannten Enzymsystemen. Über die Art dieses Mechanismus kann zur Zeit noch keine Aussage gemacht werden.

Auch eine Übereinstimmung der erhaltenen Wirkungsreihen mit derjenigen, die bei unseren seinerzeitigen Versuchen über die Beeinflussung des Hefewachstums durch Chinone gefunden wurde,[10] ist nicht festzustellen. Es ist deshalb zu schließen, daß die Hemmung der untersuchten Monophosphoesterasen nicht einen für die Wachstumshemmung dominanten Effekt darstellt.

Zusammenfassung.

Es wurde die Hemmung der Aktivität zweier Monophosphoesterasen der Hefe durch verschiedene Chinone gemessen. Die gefundenen Hemmungswerte sind teilweise recht beträchtlich. Übereinstimmungen der erhaltenen Wirkungsreihen mit den in früheren Versuchen mit anderen Fermentsystemen erhaltenen Reihungen konnten ebensowenig gefunden werden, wie eine Übereinstimmung der antibiotischen Wirkung der einzelnen Chinone gegenüber der Hefezelle.

---

[5] J. Biol. Chem. **145**, 405 (1942).
[6] Mh. Chem. **76**, 180 (1946).
[7] Mh. Chem. **76**, 319 (1947).
[8] Mh. Chem. **78**, 53 (1948).
[9] Mh. Chem. **79**, 248 (1948).
[10] Exper. **3**, 327 (1947).

Synthese des natürlichen Conhydrins.

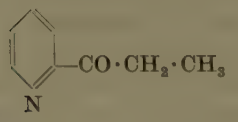
Von

F. Galinovsky und H. Mulley.

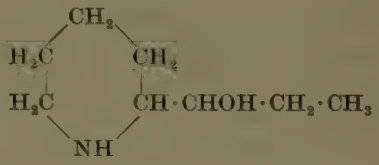
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 8. Dez. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dez. 1947.)

Das Conhydrin kommt neben dem bekannteren Coniin und anderen Alkaloiden im Schierling (*Conium maculatum*) vor. Die kristallisierte Verbindung schmilzt bei 121° und ist rechtsdrehend. Die Konstitution des Alkaloids konnte durch zahlreiche Arbeiten,[1] die sich über einen verhältnismäßig langen Zeitraum erstrecken, als die eines 1-(α-Piperidyl)-propan-1-ols (II) festgestellt und gesichert werden. Es erscheint bemerkenswert, daß das natürliche Conhydrin, nach der Strukturformel ein Alkaloid von relativ einfacher Bauart, bisher noch nicht synthetisch erhalten wurde. Versuche zur Synthese der Verbindung sind aber schon vielfach gemacht worden. Sie nahmen fast sämtlich ihren Ausgang von dem leicht zugänglichen α-Pyridyläthylketon (I) und unterschieden sich lediglich durch die Wahl des Reduktionsmittels.



I



II

[1] *Th. Wertheim*, Liebigs Ann. Chem. **100**, 328 (1865). — *A. W. Hofmann* Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 1 (1885). — *R. Willstätter*, Ber. dtsch. chem Ges. **34**, 3166 (1901). — *K. Löffler* und *R. Tschunke*, Ber. dtsch. chem. Ges **42**, 929 (1909). — *K. Hess* und *A. Eichel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 138 (1917). — *K. Hess* und *R. Grau*, Liebigs Ann. Chem. **441**, 101 (1925). — *E. Späth* und *E. Adler*, Mh. Chem. **63**, 127 (1933). In der letztgenannten Arbeit finden sich genauere Literaturangaben.

Engler und *Bauer*[2] erhielten durch Reduktion des Aminoketons mit Natrium und Amylalkohol in geringer Menge ein kristallisiertes Produkt, das sich durch Umlösen aus Petroläther in zwei Verbindungen zerlegen ließ, die bei 100° und 70° schmolzen und die den zwei asymmetrischen C-Atomen der Base entsprechenden beiden Racemate vorstellten. *Lautenschläger* und *Onsager*[3] gingen vom α-Pyridyläthylcarbinol aus und reduzierten mit Natrium und Alkohol, wobei wieder die beiden Racemate in etwas besserer Ausbeute als bei *Engler* und *Bauer*[2] erhalten wurden. *Heß*[4] führte die Reduktion erstmalig durch katalytische Hydrierung mit kolloidalem Platin durch und erhielt in sehr guter Ausbeute und in etwa gleicher Menge die beiden rac. Basen, von denen die hochschmelzende als α-Form, die tiefschmelzende als β-Form bezeichnet wurde. Wohl gelang durch Dehydrierung und nachfolgende Hydrierung die Überführung des optisch aktiven Conhydrins in die inaktive β-Form,[5] die Synthese des natürlichen Conhydrins selbst mißlang aber, da Spaltungsversuche mit Weinsäure und auch auf anderem Weg[2] ergebnislos blieben.

Wir haben nun die Versuche zur Synthese des Conhydrins wieder aufgenommen und zogen für die Spaltungsversuche an den synthetischen Racematen die optisch aktiven 6,6′-Dinitro-2,2′-diphensäuren, die sich bei der Spaltung von rac. Basen, auch bei Alkaloidsynthesen,[6] schon öfters bewährt haben, sowie die 1,1′-Dinaphthyl-2,2′-dioxy-3,3′-dicarbonsäure, die in letzter Zeit zum Nachweis von *d*(—)-Leucin in großen Mengen des natürlichen Antipoden verwendet wurde,[7] in Betracht. Vorversuche zeigten, daß im Prinzip mit beiden Säuren eine Spaltung der Racemate möglich ist, daß aber die Dinitrodiphensäure in diesem Fall der Dinaphthyldioxydicarbonsäure vorzuziehen ist, weil die Diphenate der optisch aktiven Basen leicht rein erhalten werden können und die Dinitrodiphensäure weit weniger als die Dinaphthyldioxydicarbonsäure zur Racemisierung neigt. So gelang es, mit Hilfe der *d*- und *l*-Dinitrodiphensäure das bei 100° schmelzende Racemat, das wir durch Reduktion von α-Pyridyläthylketon mit Wasserstoff und Platinoxyd als Katalysator neben der tiefschmelzenden Verbindung erhalten hatten, in die optischen Antipoden zu spalten. Es wurde bei der Umsetzung des hochschmelzenden Racemates mit der zur Bildung des sauren Salzes berechneten Menge von *d*-Dinitrodiphensäure in methylalkoholer Lösung eine kristalline Fällung erhalten, die durch einmaliges Umlösen aus Methylalkohol gereinigt

[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2530 (1891); **27**, 1775 (1894).
[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 604 (1918).
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 988 (1919); **53**, 137 (1920).
[5] *K. Hess* und *R. Grau*, Liebigs Ann. Chem. **441**, 101 (1925).
[6] *E. Späth* und *F. Kesztler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2725 (1936); **70**, 70 (1937).
[7] *K. Weil* und *W. Kuhn*, Helv. chim. Acta **27**, 1648 (1944).

werden konnte. Durch Zerlegung des Salzes wurde eine Base erhalten, deren Schmelzpunkt durch Umlösen aus Äther von 119° auf 121° erhöht wurde. Sie war nach dem bei gleicher Temperatur liegenden Mischschmelzpunkt mit natürlichem Conhydrin und der spezifischen Drehung von + 9,60° mit diesem identisch. Aus der Mutterlauge des *d*-Dinitrodiphenates wurde durch Rückgewinnung der Base und nochmaliges Umsetzen mit *l*-Dinitrodiphensäure auch das linksdrehende Conhydrin rein gewonnen. Das Gemisch gleicher Teile der beiden synthetischen Antipoden schmolz bei 100° und war identisch mit dem hochschmelzenden Racemat, das als *d, l*-Conhydrin anzusprechen ist.

Experimenteller Teil.

Hydrierung von α-Pyridyläthylketon (I).

Das α-Pyridyläthylketon wurde im wesentlichen nach *Pinner*[8] aus Picolinsäureäthylester und Propionsäureäthylester mit Na-Alkoholat als Kondensationsmittel hergestellt (die Kondensation selbst wurde in abs. Benzol vorgenommen, wodurch die Ausbeute an Keton sich auf 70% d. Th. verbesserte).

4,43 g frisch destilliertes α-Pyridyläthylketon wurden in 40 ccm *n*-HCl mit aus 0,5 g PtO_2 hergestellten Pt und Wasserstoff bei Zimmertemperatur geschüttelt. Es wurden in 60 Stunden 3330 ccm (20°, 730 mm) Wasserstoff aufgenommen, während sich für die Absättigung von drei Doppelbindungen und die Reduktion der Carbonylgruppe zum Alkohol eine Aufnahme von 3285 ccm berechnen läßt. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung stark eingeengt, alkalisch gemacht und mit Äther erschöpfend ausgezogen. Der Ätherrückstand (4,65 g) kristallisierte und wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert. Bei 80° Luftbadtemperatur ging ein sehr geringer Vorlauf über, der nicht kristallisierte und rac. Coniin vorstellte. Die bei 110 bis 115° übergehende Flüssigkeit kristallisierte völlig. Der Schmelzpunkt lag bei 87 bis 90°, es handelte sich also um ein Gemisch der beiden rac. α-Piperidyläthylcarbinole (II). Das Kristallisat wurde unter Erwärmen in abs. Äther gelöst und auskristallisieren gelassen. Es wurden so 1,88 g hochschmelzendes Racemat erhalten, das den richtigen Schmelzpunkt von 100° zeigte. Aus den Mutterlaugen konnte durch Einengen und Umlösen der abgeschiedenen Kristalle noch 0,1 g reines hochschmelzendes Racemat erhalten werden.

Spaltung des Racemates vom Schmp. 100° mit 6,6′-Dinitro-2,2′-diphensäure.

1,9 g der Verbindung wurden in Methylalkohol gelöst und mit der methylalkoholischen Lösung von 4,41 g *d*-Dinitrodiphensäure versetzt.

[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 4242 (1901).

Das Gesamtvolumen der Lösung betrug 25 ccm. Nach 24stündigem Stehen bei 0° hatten sich 1,44 g kristallisiertes Dinitrodiphenat abgeschieden, durch Einengen der Mutterlauge auf 15 ccm wurden noch weitere 0,97 g erhalten. Die beiden Fraktionen wurden vereinigt und aus Methanol umgelöst. Das reine Dinitrodiphenat schmolz im Vakuumröhrchen bei 233° und stellt das saure Salz vor.

$C_8H_{17}ON \cdot C_{14}H_8O_8N_2$. Ber. C 55·55, H 5·30. Gef. C 55·23, H 5·22.

0,52 g reines Dinitrodiphenat wurden mit 10 ccm *n*-HCl digeriert und die Dinitrodiphensäure durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther der Lösung entzogen. 0,35 g Säure wurden zurückerhalten. Die wäßrige Lösung wurde alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand betrug 0,15 g. Er kristallisierte sofort und schmolz bei 119°. Nach dem Umlösen aus abs. Äther lag der Schmelzpunkt der Base bei 121°. Der Mischschmelzpunkt mit natürlichem rechtsdrehenden Conhydrin lag bei der gleichen Temperatur.

Drehung: $\alpha_D^{18} = +0{,}35°$ (abs. Äthylalkohol, $c = 7{,}29$, 0,5 dm-Rohr),

$[\alpha]_D^{18} = +9{,}60°$ (für Conhydrin angegeben:

$[\alpha_D] = +10°$,[9] $+9{,}12°$).[10]

Die methylalkoholischen Mutterlaugen der beiden ersten Fällungen des Dinitrodiphenates wurden eingedampft, der Rückstand in Säure und Base zerlegt und die Base nun mit *l*-Dinitrodiphensäure umgesetzt. 0,56 g der Base wurden mit 1,296 g *l*-Säure in Methylalkohol versetzt, worauf sich bald 0,8 g Salz abschieden, das nochmals aus Methylalkohol umgelöst wurde. Die Base, die bei der wie oben beschriebenen Zerlegung des reinen Dinitrodiphenates erhalten wurde, schmolz nach Umlösen aus Äther bei 121°. Mit gleichen Teilen rechtsdrehenden Conhydrins gemischt, wurde wieder das Racemat vom Schmelzpunkt 100° erhalten.

Drehung: $\alpha_D^{18} = -0{,}20°$ (abs. Äthylalkohol, $c = 4{,}1$, 0,5 dm-Rohr),

$[\alpha]_D^{18} = -9{,}76°$.

[9] *M. Scholtz* und *P. Pawlicki*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1290 (1905).
[10] *K. Löffler* und *R. Tschunke*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 938 (1909).

Kinetische Untersuchungen der Dimerisierung von Cyclopentadien.

Von

H. Schmid, F. Kubassa und R. Herdy.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 6. Jän. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jän. 1948.)

Zwischen monomerem Cyclopentadien und stereoisomerem α- und β-Dicyclopentadien bestehen die Gleichgewichte:[1]

Die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes, das bei Zimmertemperatur weitgehend auf Seite des α-Dicyclopentadiens liegt, wurde von verschiedenen Autoren gemessen. Es wurde die Kinetik der Reaktion in der Gasphase,[2] in den Lösungsmitteln Tetrachlorkohlenstoff,[3] Benzol,[4] Paraffin,[5] Tetrahydronaphthalin[6] und in flüssiger Phase[7] unter-

[1] *K. Alder* und *G. Stein*, Liebigs Ann. Chem. **504**, 216 (1933).

[2] *G. B. Kistiakowsky* und *W. H. Mears*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1060 (1936); *Geo R. Schultze*, Öl, Kohle, Erdöl, Teer **14**, 113 (1938); *G. A. Benford* und *A. Wassermann*, J. chem. Soc. London **1939**, 362; *E. Baur* und *St. Frater*, Helv. chim. Acta **24**, 768 (1941).

[3] *D. L. Hammick* und *D. Langrish*, J. chem. Soc. London **1937**, 797; *G. A. Benford*, *H. Kaufmann*, *B. S. Khambata* und *A. Wassermann*, J. chem. Soc. London **1939**, 381.

[4] *A. Wassermann*, J. chem. Soc. London **1936**, 1028.

[5] *B. S. Khambata* und *A. Wassermann*, J. chem. Soc. London **1939**, 371.

[6] *G. B. Kistiakowsky* und *W. H. Mears*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1060 (1936); *J. B. Harkness*, *G. B. Kistiakowsky* und *W. H. Mears*, J. chem. Physics **5**, 682 (1937).

[7] *H. Stobbe* und *F. Reuss*, Liebigs Ann. Chem. **391**, 151 (1912); *E. G. V. Barrett* und *L. J. Burrage*, J. Phys. Chem. **37**, 1029 (1933); *A. P. Terentieff* und *Solochin*, Sintet. Kauchuk **5**, 9 (1933); *G. B. Kistiakowsky* und *W. H. Mears*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1060 (1936); *G. A. Benford*, *H. Kaufmann*, *B. S. Khambata* und *A. Wassermann*, J. chem. Soc. London **1939**, 381.

sucht. Sowohl in der Gasphase als auch in den verschiedenen Lösungsmitteln erweist sich die Dimerisierungsreaktion als bimolekulare, der Zerfall des α-Dicyclopentadiens als monomolekulare Reaktion.[8] Die Geschwindigkeitskoeffizienten sowohl für die Gasphase als auch für die Lösungsmitteln sind in der gleichen Größenordnung.[9] Für die Dimerisierung des Cyclopentadiens in flüssiger Phase ergibt sich keine Konstanz des bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten. *J. B. Harkness*, *G. B. Kistiakowsky* und *W. H. Mears* führen den stetigen Anstieg des bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten darauf zurück, daß sich nicht nur Dicyclopentadien, sondern auch polymeres Cyclopentadien bildet, das bei der Verfolgung der Dimerisierung mit Hilfe der refraktometrischen Meßmethode störend in Erscheinung tritt. Diese Erklärung steht nach *G. A. Benford*, *H. Kaufmann*, *B. S. Khambata* und *A. Wassermann* in Widerspruch mit der Erfahrung, wonach unter 100° C ausschließlich die Stöchiometrie:

$$2\ \text{Cyclopentadien} \rightarrow \alpha\text{-Dicyclopentadien}$$

gefunden wurde. Sie sind der Ansicht, daß der monotone Anstieg des Geschwindigkeitskoeffizienten der bimolekularen Reaktion auf die Umwandlung des Mediums Cyclopentadien in α-Dicyclopentadien zurückzuführen ist.

Vorliegende Arbeit hat die Kinetik der Reaktion in den Medien Toluol und α-Dicyclopentadien und in reiner flüssiger Phase zum Gegenstande und erbringt den Beweis, daß die Erklärung von *G. A. Benford*, *H. Kaufmann*, *B. S. Khambata* und *A. Wassermann* zu Recht besteht, daß also die Dimerisierung des Cyclopentadiens auch in reiner flüssiger Phase eine bimolekulare Reaktion ist, die durch den Mediumeinfluß des sich ständig anreichernden Dicyclopentadiens beschleunigt wird.

Reinstes Cyclopentadien wurde aus dem käuflichen Dicyclopentadien durch Kracken bei 170° C und Atmosphärendruck gewonnen[10] und in einem Schliffgefäß, das mit Kohlensäureschnee auf — 78° C gekühlt wurde, aufgefangen und aufbewahrt. Vor seiner Verwendung wurde es im Vakuum destilliert und bei — 78° C durch einen Glassintertiegel filtriert. In Übereinstimmung mit den bisherigen Literaturangaben[11] wurde als Brechungsindex bei 16,3° C 1,4456 und bei 18,6° C 1,4443 gefunden. Die dynamische Viskosität ist bei 12° C 0,3585 C. Poise, die kinematische Viskosität bei der gleichen Temperatur 0,4438 C. Stocks. Die Dichte wurde ebenfalls den von *K. Auwers* und *F. Eisenlohr* angegebenen Werten entsprechend gefunden: bei 10,0° C . . . . . 0,8106, bei 20,0° C . . . . . 0,8005.

[8] *Geo R. Schultze*, l. c.; *J. B. Harkness*, *G. B. Kistiakowsky*, *W. H. Mears*, l. c.; *B. S. Khambata* und *A. Wassermann*, J. chem. Soc. London **1939**, 375.

[9] Vgl. *E. A. Moelwyn-Hughes*, The kinetics of reactions in solution. Oxford. Clarendon Press.

[10] *Geo R. Schultze*, l. c.

[11] *G. Krämer* und *A. Spilker*, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 558 (1896); *K. Auwers* und *F. Eisenlohr*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 806 (1910).

Reinstes Dicyclopentadien wurde durch Dimerisierung des gereinigten Cyclopentadiens in reinstem Stickstoff[12] bei Zimmertemperatur während dreier Wochen und nachträgliche Vakuumdestillation gewonnen. Auch durch fraktionierte Kristallisation des durch Vakuumdestillation vorgereinigten technischen Dicyclopentadiens unter gleichzeitigem Durchleiten reinsten Stickstoffs wurde reinstes Dicyclopentadien erhalten. Der Schmelzpunkt des auf diese Weise gewonnenen Produktes betrug 32,7° C. Das nach diesem Verfahren erhaltene Dicyclopentadien wurde in reinster Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

1. Dimerisierung des Cyclopentadiens in Toluol.

Zum Unterschied von den bisherigen Untersuchungsmethoden, die bei der Dimerisierungsreaktion des Cyclopentadiens angewendet wurden, geschah die zeitliche Verfolgung der Reaktion durch Viskositätsmessungen. Die Viskosität wurde mit Hilfe des *Ubbelohde*-Viskosimeters mit hängendem Kugelniveau, Kapillare I bei 12° C bestimmt. Inwieweit die Ausfluß zeit mit der Zusammensetzung der Mono-Dicyclopentadien-Toluol-mischungen variiert, zeigen die als Beispiele angeführten Tabellen.

Gewichtsprozente des gelösten		Mole pro Liter		Sekunden
Cyclopentadien	Dicyclopentadien	Cyclopentadien	Dicyclopentadien	Ausflußzeit
100	0	2,00	0	71,3
83,8	16,2	1,67	0,17	73,3
67,4	32,6	1,33	0,34	75,8
50,8	49,2	1,00	0,52	78,5
34,0	66,0	0,67	0,69	81,2
17,1	82,9	0,33	0,86	84,0
0	100	0	1,03	87,1
100	0	4,00	0	66,1
84,3	15,7	3,33	0,36	70,4
68,3	31,7	2,67	0,72	75,0
51,9	48,1	2,00	1,08	80,5
35,0	65,0	1,33	1,44	87,0
18,0	82,0	0,67	1,80	94,4
0	100	0	2,16	102,6
100	0	6,00	0	61,6
84,7	15,3	5,00	0,55	67,8
68,9	31,1	4,00	1,11	75,0
52,5	47,5	3,00	1,66	83,5
35,6	64,4	2,00	2,21	95,0
18,0	82,0	1,00	2,76	109,0
0	100	0	3,32	127,3

[12] Gereinigt nach *F. R. Meyer* und *G. Ronge*, Z. angew. Chem. **52**, 637 (1939).

Der Ablauf der Reaktion wurde bei 25° C untersucht. Zur Reaktionsstoppung genügt die Abkühlung des Substrats auf 12° C. Bei dieser Temperatur ist der Umsatz bereits so langsam, daß während vier bis fünf aufeinanderfolgenden Messungen keine Änderung der Ausflußzeit aus dem Viskosimeter zu beobachten ist. Als Reaktionsgefäße dienten Waschflaschen, die mit Hähnen versehen waren. Zu Beginn des Umsatzes wurde durch die Reaktionsflüssigkeit Stickstoff[12] durchgeleitet. Zu bestimmten Zeiten wurden dem Reaktionsgefäße Proben durch Einpressen von Stickstoff entnommen und deren Viskosität bestimmt. Mit Hilfe der Eichmessungen kann die jeweils ermittelte Viskosität der Reaktionslösung in den entsprechenden Gehalt an Mono- und Dicyclopentadien umgerechnet werden. Wie nachstehende Tabellen zeigen, sind die Geschwindigkeitskoeffizienten jedes Versuches befriedigend konstant. Der Geschwindigkeitskoeffizient der 6 litermolaren Lösung ist wohl merklich kleiner wie der der zwei- und 4 litermolaren Lösung, doch ist eine 6 litermolare Lösung bereits eine hochkonzentrierte Lösung von Cyclopentadien, nachdem reines Cyclopentadien 12 Mole pro Liter enthält.

Zeit t-Stunden	Vorhandenes Cyclopentadien y Mole pro Liter	$k \cdot 10^3 = \frac{10^3}{t}\left(\frac{1}{y}-\frac{1}{y_0}\right)$
0	2 (y_0)	
17	1,76	4,0
40	1,52	4,0
63,5	1,33	4,0
92	1,17	3,9
161	0,88	4,0

25° C..... $k = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$ Liter Mol^{-1} $Stunden^{-1}$
..... $= 6{,}7 \cdot 10^{-5}$ Liter Mol^{-1} Min^{-1}

Zeit t-Stunden	Vorhandenes Cyclopentadien y Mole pro Liter	$k \cdot 10^3 = \frac{10^3}{t}\left(\frac{1}{y}-\frac{1}{y_0}\right)$
0	4,00 (y_0)	
15,5	3,22	3,9
40,13	2,56	3,6
69	1,96	3,8
136	1,38	3,5
184	1,11	3,6

25° C..... $k = 3{,}7 \cdot 10^{-3}$ Liter Mol^{-1} $Stunden^{-1}$
$= 6{,}2 \cdot 10^{-5}$ Liter Mol^{-1} Min^{-1}

Zeit t-Stunden	Vorhandenes Cyclopentadien y Mole pro Liter	$k \cdot 10^3 = \frac{10^3}{t}\left(\frac{1}{y} - \frac{1}{y_0}\right)$
0	6 (y_0)	
3,5	5,54	4
19,5	4,48	3,0
23	4,30	2,9
48	3,27	2,9
115	2,07	2,8
162	1,60	2,9

25° C..... $k = 3{,}1 \cdot 10^{-3}$ Liter Mol^{-1} $Stunden^{-1}$
$= 5{,}2 \cdot 10^{-5}$ Liter Mol^{-1} Min^{-1}

2. Dimerisierung des Cyclopentadiens in α-Dicyclopentadien.

α-Dicyclopentadien hat nach *H. Wieland* und *F. Bergel*[13] die molare Gefrierpunktsdepression von 40,9° C pro 1000 g, nach *J. Pirsch*[14] von 46,2° C Es erschien daher aussichtsreich, die Abnahme des Cyclopentadiens in Dicyclopentadien an der Gefrierpunktserniedrigung zu messen.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst Schmelzpunkt und Gefrierpunktsdepression des reinen α-Dicyclopentadiens mit Hilfe eines Zehntelgradthermometers bestimmt, das beim Schmelzpunkt des Eises und beim Quadrupelpunkt des Systems Natriumsulfat—Wasser geeicht wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 32,7° C. Die molare Gefrierpunktserniedrigung pro 1000 g α-Dicyclopentadien, die mit Hilfe von Diphenylamin und Naphthalin bestimmt wurde, ergab sich zu 52,4° C ± 2,5° C. Daraus errechnet sich eine Schmelzwärme von 3,5 cal pro Gramm.

Die Reaktion des Cyclopentadiens in seinem Dimeren erfolgte in reinster Stickstoffatmosphäre und zwar in einem nach der Beschickung zugeschmolzenen Gefäße, an das eine Anzahl Glaskapillaren seitlich angesetzt waren. Die Probenahme geschah ohne Öffnen des Gefäßes durch vorsichtiges seitliches Neigen, wodurch jeweils eine Glaskapillare mit dem Substrat gefüllt wurde. Die Kapillare wurde sodann abgeschmolzen und in ihr die Bestimmung des Schmelzpunktes vorgenommen.

In nachfolgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse, die bei 25° C gewonnen wurden, zusammengestellt.

---

[13] *H. Wieland* und *F. Bergel*, Liebigs Ann. Chem. **446**, 19 (1925).
[14] *J. Pirsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 101 (1931); Chemie **57**, 43 (1944).

Zeit Stunden	Schmelzpunkt Grade Celsius	Cyclopentadien vorhanden Mole pro Liter	$k \cdot 10^3$ Liter Mol^{-1} $Stunden^{-1}$
0	— 12,7	0,867	
28	— 5,9	0,736	7,3
58	— 0,6	0,636	7,2
95	+ 4,0	0,548	7,1
160	+ 9,2	0,448	6,7
221	+ 12,6	0,383	6,6
322	+ 16,5	0,309	6,5

Zeitintervall $t_2 - t_1$ Stunden	Schmelzpunkt Celsiusgrade		Cyclopentadien vorhanden Mole pro Liter		$k \cdot 10^3$ Liter Mol^{-1} $Stunden^{-1}$
	bei t_1	bei t_2	bei t_1	bei t_2	
72	— 5,5	+ 5,2	0,73	0,53	7,4
117	— 1,4	+ 10,2	0,65	0,43	6,8
212	+ 4,5	+ 16,2	0,54	0,32	6,2
213	+ 8,3	+ 17,8	0,47	0,28	6,5

Bei 25° C ist somit $k = 6{,}8 \cdot 10^{-3}$ Liter Mol^{-1} $Stunden^{-1}$, bzw. $k = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$ Liter Mol^{-1} Min^{-1}.

Bei 35° C wurde als Geschwindigkeitskoeffizient $k = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$ Liter Mol^{-1} $Stunden^{-1}$, bzw. $k = 2{,}7 \cdot 10^{-4}$ Liter Mol^{-1} Min^{-1} gefunden.[15] Der Temperaturkoeffizient pro 10° C errechnet sich aus den vorliegenden Daten zu 2,3. Als Aktivierungsenergie ergibt sich 15500 cal.

Dimerisierung des Cyclopentadiens in reiner, flüssiger Phase.

Die Kinetik der Reaktion wurde ebenso wie die der Dimerisierung in Toluol mit Hilfe von Viskositätsmessungen untersucht. Wie sehr die Ausflußzeit durch die Kapillare I des *Ubbelohde*-Kugelviskosimeters mit der Zusammensetzung variiert, zeigt folgende Tabelle:

[15] In der bisherigen Literatur findet sich ein Wert für den Geschwindigkeitskoeffizienten bei 71,3° C. Er wurde von *J. B. Harkness, G. B. Kistiakowsky* und *W. H. Mears* auf refraktometrischem Wege zu $k = 36 \cdot 10^{-4}$ Liter Mol^{-1} Min^{-1} bestimmt.

12° C		
Gewichtsprozente Cyclopentadien	Gewichtsprozente Dicyclopentadien	Ausflußzeit Sekunden
100	0	50
84,3	15,7	57,4
67,75	32,25	70
48	52	97,7
35,2	64,8	130
15,8	84,2	248,5

Zur Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten bedarf es noch nachstehender Zusammenstellung, die die gewichtsprozentische Zusammensetzung der Mono- und Dicyclopentadienmischungen zu den Konzentrationen der Komponenten in Beziehung bringt.

25° C					
Umsatz Gewichtsprozente	Gewicht Gramm		Gesamtvolumen cm^3	Mole pro Liter	
	Cyclopentadien	Dicyclopentadien		Cyclopentadien	Dicyclopentadien
0	794,0	0	1000	12	0
10	714,6	79,4	981,2	11,02	0,63
20	635,2	158,8	962,4	10,00	1,25
30	555,8	238,2	943,6	8,93	1,91
40	476,4	317,6	924,8	7,81	2,6
50	397,0	397,0	906,0	6,64	3,32
60	317,6	476,4	887,2	5,41	4,07
70	238,2	555,8	868,4	4,15	4,85
80	158,8	635,2	849,6	2,82	5,66
90	79,4	714,6	830,8	1,45	6,51
100	0	794,0	802,0	0	7,42

Die kinetischen Versuchsergebnisse in der nächsten Tabelle zeigen, daß der Geschwindigkeitskoeffizient, der nach der bimolekularen Geschwindigkeitsgleichung berechnet wurde, mit zunehmendem Dicyclopentadien um mehr als das doppelte ansteigt.

Extrapoliert man die Werte des Geschwindigkeitskoeffizienten auf die Zusammensetzung 100% Dicyclopentadien und 0% Monocyclopentadien, so kommt man auf $k = 7 \cdot 10^{-3}$ Liter Mol^{-1} $Stunden^{-1}$ bzw. $k = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ Liter Mol^{-1} Min^{-1} in guter Übereinstimmung mit unseren direkt gemessenen Werten des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Dimerisierung des Cyclopentadiens in Dicyclopentadien. Es ist damit der Nachweis erbracht, daß der Anstieg des bimolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten bei der Dimerisierung des Cyclopentadiens in flüssiger Phase auf die Umwandlung des Mediums von monomerem Cyclopentadien in dimeres

Zeit t-Stunden	Vorhandenes Cyclopentadien		$k \cdot 10^3 = \frac{10^3}{t}\left(\frac{1}{y} - \frac{1}{y_0}\right)$ Liter Mol^{-1} $Stunden^{-1}$
	Gewichtsprozent	y Mole pro Liter	
0	100	12 (y_0)	
2	94	11,4	2,2
6	82	10,18	2,5
16	58,7	7,64	3,0
28	43	5,75	3,2
53	26	3,63	3,6
65	21,5	3,04	3,8
73,5	19	2,70	3,9
138	9	1,30	5,0

zurückzuführen ist und daß durch Extrapolation des Geschwindigkeitskoeffizienten auf die Zusammensetzung 0% Dicyclopentadien und 100% monomeres Cyclopentadien der Geschwindigkeitskoeffizient für die Dimerisierung des Monocyclopentadiens in reiner, flüssiger Phase erhalten wird.

Es wurde für 25° C gefunden: $k = 3{,}3 \cdot 10^{-5}$ Liter Mol^{-1} $Minuten^{-1}$. Dieser Wert steht in vorzüglicher Übereinstimmung mit den Resultaten von *J. B. Harkness, G. B. Kistiakowsky* und *W. H. Mears*, aus denen sich für 25° C $k = 3{,}4 \cdot 10^{-5}$ Liter Mol^{-1} $Minuten^{-1}$ errechnet; der aus den Ergebnissen von *G. A. Benford, H. Kaufmann, B. S. Khambata* und *A. Wassermann* errechnete Geschwindigkeitskoeffizient für 25° C $k = 4{,}9 \cdot 10^{-5}$ Liter Mol^{-1} $Minuten^{-1}$ zeigt dagegen eine beträchtliche Abweichung von unseren Versuchsergebnissen und denen von *J. B. Harkness, G. B. Kistiakowsky* und *W. H. Mears*.

Zusammenfassung.

Es wurde die Kinetik der Umwandlung von Cyclopentadien in α-Dicyclopentadien in den Medien Toluol, α-Dicyclopentadien und in reiner, flüssiger Phase untersucht.

Der Umsatz ist eine bimolekulare Reaktion.

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion in Toluol wurde auf viskosimetrischem Wege bestimmt. Bei 25° C ist $k = 6{,}7 \cdot 10^{-5}$ Liter Mol^{-1} $Minuten^{-1}$.

Kryoskopische Bestimmungen ergaben für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion in α-Dicyclopentadien bei 25° C $k = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$ Liter Mol^{-1} $Minuten^{-1}$.

Der Temperaturkoeffizient des Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Reaktion pro 10° ist 2,3, die Aktivierungsenergie 15500 cal.

Es wurde der Nachweis erbracht, daß die Dimerisierung von Cyclopentadien auch in reiner flüssiger Phase eine bimolekulare Reaktion ist

und daß der stetige Anstieg des Geschwindigkeitskoeffizienten auf die Umwandlung des Mediums von Cyclopentadien in Dicyclopentadien zurückzuführen ist.

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Dimerisierung des Cyclopentadiens in reiner flüssiger Phase ist bei 25° C

$$k = 3{,}3 \cdot 10^{-5} \text{ Liter Mol}^{-1} \text{ Minuten}^{-1}.$$

Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen.

XVIII., vorläufige Mitteilung: Über cyclische Mehrkernphenole.

Von **A. Zinke, G. Zigeuner, K. Hössinger** und **G. Hoffmann.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 23. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

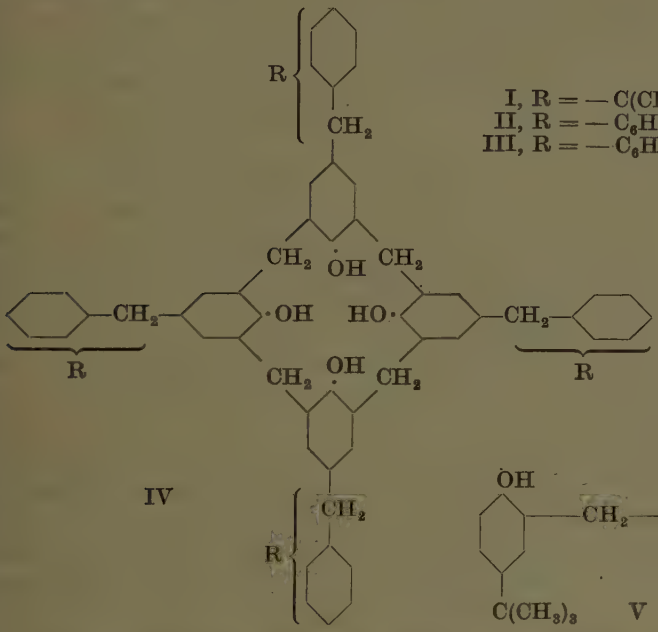
In einer früheren Abhandlung dieser Reihe beschrieben *A. Zinke*[1] und Mitarbeiter eine bei der Härtung eines aus *p*-tert.-Butylphenol dargestellten, nicht alkalifrei gewaschenen Resols in Leinöl sich bildende, kristallisierte Substanz. Diesem in ziemlich reichlicher Menge anfallenden Härtungsprodukt wurde die Struktur einer cyclischen Vierkern-Phenolverbindung I zugeschrieben. Die Phenolbausteine sind durch Methylenbrücken ringförmig verknüpft.

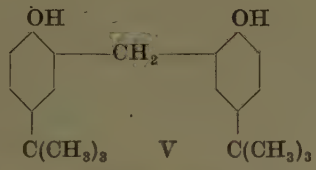
Wir haben nun weitere Versuche ausgeführt, die zu einer Klärung der Bildungsreaktion dieser interessanten Verbindung führen sollen. Wie wir feststellen konnten, entsteht sie auf analogem Wege auch aus einem Resol, das aus 2,2′-Dioxy-5,5′-di-*p*-tert.-butyldiphenylmethan (V) gewonnen wurde. Dem Leinöl kommt bei der Bildungsreaktion der cyclischen Verbindung keine Bedeutung zu, denn sie entsteht auch bei der Härtung in Paraffinöl.

Durch weitere Versuche stellten wir fest, daß auch aus anderen Phenolen dargestellte Resole in gleicher Art reagieren und cyclische Vierkernphenolverbindungen liefern. Es ist uns gelungen, aus *p*-Phenyl-*p*-Cyclohexyl- und *p*-Benzylphenol kristallisierte Härtungsprodukte (II, III und IV) zu gewinnen. Alle Verbindungen dieser Art zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und ihre hohen Schmelzpunkte (über 360°) aus. Bei langsamem Erhitzen tritt häufig keine Verflüssigung, sondern allmähliche Zersetzung ein. Man kann diese cyclischen Vierkernverbindungen als kristallisierte Modellsubstanzen von Phenolharzen ansehen. Besonders die aus dem *p*-Benzylphenol hergestellte Verbindung nähert sich in ihrem Verhalten dem der

[1] Ber. dtsch. Chem. Ges. **77**, 264 (1944).

Resite. Ihr Molekulargewicht beträgt 785, acht Kerne sind durch Methylenbrücken verknüpft. Analog gebaute Verbindungen entstehen auch, wie *J. B. Niederl*[2] gezeigt hat, durch saure Kondensation von Phenolen mit Aldehyden.





Nähere Einzelheiten über die Ergebnisse unserer Untersuchungen werden wir in einer demnächst erscheinenden besonderen Mitteilung bringen.

Zur Frage der Abhängigkeit der Aktivität eines Katalysators von der Vorbehandlungstemperatur. (Vorläufige Mitteilung.)

Von **E. Cremer** und **R. Baldt.**

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 11. Aug. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Bei sehr vielen heterogenen Umsätzen findet man bei der Auswertung kinetischer Messungen nach der *Arrhenius*schen Gleichung einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen den beiden Konstanten dieser Gleichung, der die Form hat:

$$\log A = q/a + \text{const.} \qquad (1)$$

(Aktivität A, Aktivierungswärme q)

[2] J. Amer. chem. Soc. **62**, 2512 (1936).

Über einen großen Bereich in A und für chemisch verschiedene Substanzen konnte diese Beziehung erstmalig beim Alkoholzerfall an III-Oxyden gefunden[1] und unter Heranziehung älterer Messungen (*Grimm* und *Schwamberger*[2]) gezeigt werden, daß es sich hier um ein allgemeines, extreme Verhältnisse ausgleichendes Prinzip der Katalyse handelt. Schon etwas früher hatte *Constable*[3] für einen speziellen Fall und einen verhältnismäßig kleinen Variationsbereich in A und q auf das Vorliegen dieser Beziehung hingewiesen und auch eine theoretische Erklärung der Tatsache versucht.

Nach der üblichen Deutung des A-Faktors der *Arrhenius*schen Gleichung lag es nahe, für die große Verschiedenheit der Aktivität eine verschiedene Zahl aktiver Zentren verantwortlich zu machen. Eine Gesetzmäßigkeit der Form (1) kann man dann erwarten, wenn man sich eine Verteilung der Zentren nach einer *Gauß*schen Fehlerkurve[3] oder nach einer *Boltzmann*schen e-Funktion[4] vorstellt. Nach der letzteren Annahme müßte ein Einfrieren einer solchen Verteilung bei hohen Temperaturen stattgefunden haben und sich eine Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur ergeben.

Schwab[5] hat nun versucht, aus den von *Grimm* und *Schwamberger* gegebenen Daten den Beweis für das Vorliegen einer solchen Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur zu erbringen und hierzu für Chloride gleicher Wertigkeit die Schnittpunkte im $\log k$-$1/T$-Diagramm konstruiert. Er meinte schließen zu dürfen daß die zu den Schnittpunkten gehörigen Temperaturen wirklich den Herstellungstemperaturen der Katalysatoren entsprächen.

Diese Deutung ist jedoch bei den meisten so erhaltenen Temperaturen schon a priori anfechtbar:

1. Die errechnete Herstellungstemperatur liegt beim TlCl beim Schmelzpunkt dieses Salzes und kommt beim AgCl und $PbCl_2$ dem Schmelzpunkt sehr nahe.

2. Für $CaCl_2$ errechnet sich eine Temperatur (477° K), bei der die Substanz erhebliche Mengen Wasser enthalten würde.

3. Bei den Chloriden des Mg, Ca und Ba, sowie den Fluoriden des Mg und Ca liegt der gefundene Schnittpunkt bei etwa 470° K, während das Meßintervall bei 250 bis 350° C, also höher als die errechnete Vorbehandlungstemperatur, liegt.

Wir haben nun eigene Messungen des Äthylchloridzerfalls an einigen Chloriden vorgenommen[6] und gefunden, daß zwar die Beziehung (1)

[1] *E. Cremer*, Z. physik. Chem (A) **144**, 231 (1929).

[2] *H. G. Grimm* und *E. Schwamberger*, Reun. intern. Chim. Phys. **3**, 214 (1928).

[3] *F. H. Constable*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **108**, 355 (1925).

[4] *E. Cremer* und *G. M. Schwab*, Z. physik. Chem. (A) **144**, 243 (1929).

[5] *G. M. Schwab*, Z. physik. Chem. (B) **5**, 406 (1929).

[6] *E. Cremer* und *R. Baldt*, vgl. *R. Baldt*, Dissertation, Innsbruck 1948.

in einem großen Bereich gilt, aber ein Zusammenhang zwischen der Vorbehandlungstemperatur und der Größe a nicht besteht. Ein Einfluß der Vorbehandlungstemperatur war allerdings bei unseren Messungen vorhanden, doch wirkte er sich nicht auf die Größe a, sondern auf die Aktivierungswärme q aus. Die *Grimm-Schwambergers*chen Messungen würden sich dann mit den unsrigen überdecken, wenn das $BaCl_2$ dort bei $\sim 600°$ K und das $CaCl_2$ bei $\sim 650°$ K vorbehandelt worden wäre.

Die Ablehnung der Deutung der Temperaturkoordinate des Schnittpunktes im $\log k$-$1/T$-Diagramm als Herstellungstemperatur gilt nun ceteris paribus auch für die Vermutung, die von dem einen von uns[7] bezüglich der Erklärung der Beziehung (1) bei den Oxydkatalysatoren mehrfach geäußert wurde. Der Fall liegt hier insofern anders, als die erste experimentelle Prüfung der nur zögernd als „Möglichkeit" gegebenen Erklärung ein überraschend positives Ergebnis lieferte. Die ersten Messungen von Adsorptionsisothermen des Äthylalkohols an Neodymoxyd[7] ergaben ebenso wie ihre spätere Nachprüfung und Erweiterung[8] eine eindeutige Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur, die sehr gut durch das Vorliegen einer *Boltzmann*schen Verteilung der Adsorptionszentren auf dem Katalysator gedeutet werden kann. Wir kommen somit zu dem Schluß, daß bei gewissen Katalysatoren wirklich eine Zentrenverteilung vorliegt, die exponentiell mit $1/\mathfrak{T}$ abnimmt (wobei $\mathfrak{T}$ eine Herstellungstemperatur oder ein Maß für die Unordnung der Oberfläche bedeutet). Es ist also die postulierte Zentrenverteilung hier wirklich vorhanden, aber die eingehende Prüfung ergibt, daß sie quantitativ doch nicht imstande ist, die ganze Größe des Effektes zu erklären, wie für die Äthylchloridspaltung an $BaCl_2$ kürzlich eingehend gezeigt wurde.[9]

Für den Alkoholzerfall ist es *M. Schilling*[10] gelungen, an Al-Oxyden Unterschiede von 10 Zehnerpotenzen in den A-Faktoren aufzuzeigen. Eine solche Variabilität bei Pulvern ähnlicher Oberfläche scheint uns nicht mehr durch die Änderung der Anzahl von Zentren deutbar zu sein. Bei all den Fällen, bei denen ein so großer Unterschied in der Aktivität auftritt, glauben wir, daß es sich um einen völlig neuen Mechanismus handelt, für den wir den quantenmechanischen Übertritt eines Elektrons in Vorschlag gebracht haben.[9] Für die Alkoholspaltungsreaktion würde dieser Mechanismus mit den neuerdings von *Eucken* und *Wicke*[11] gegebenen Vorstellungen des Reaktionsverlaufes nicht in Widerspruch stehen.

[7] *E. Cremer*, Z. angew. Chem. **51**, 834 (1938); *E. Cremer* und *S. Flügge*, Z. physik. Chem. (B) **41**, 453 (1939).

[8] *E. Cremer*, Mh. Chem. **77**, 126 (1947); *K. Schilling*, ibid. S. 134.

[9] *E. Cremer*, Experientia **4**, 349 (1948).

[10] *M. Schilling*, Diplomarbeit, Innsbruck 1944.

[11] *A. Eucken* und *E. Wicke*, Z. Naturforschung 2a, 163 (1947); *A. Eucken*. Forschung u. Fortschritte **21/23**, 79 (1947).

Heterogener Celluloseabbau.

I., vorläufige Mitteilung: Über den hydrolytischen Abbau.*

Von **Th. Kleinert und V. Mößmer.**

Aus der Lenzinger Zellwolle- und Papierfabrik Akt.-Ges., Lenzing, O.-Öst.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 19. Aug. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

In den letzten Jahren wurde von verschiedener Seite[1,2] versucht, durch Hydrolysenuntersuchungen festzustellen, ob in den nativen Cellulosefasern neben den 1,4-β-glukosidischen auch noch rascher spaltbare Bindungen vorliegen. Der Abbau war sowohl in homogener Phase als auch in heterogenen Systemen untersucht worden. Die Versuchsbedingungen waren dabei meist wenig milde. Auch ist beim homogenen Abbau in starker Phosphorsäure nicht mit Sicherheit auszuschließen, daß beim Lösen der Fasercellulosen leicht spaltbare Bindungen angegriffen werden.

In eigenen Untersuchungen[3] wurde der heterogene Abbau nativer Cellulosefasern unter milden Bedingungen über lange Zeiträume vorgenommen, um so den Einfluß der Diffusionsvorgänge möglichst auszuschalten.

Als Versuchsmaterial wurde nicht vorbehandelte Baumwolle verwendet. Auf diese Weise wurden die bei einer Vorbehandlung der Fasern allenfalls möglichen Änderungen vermieden. Die Baumwolle wurde mit n/10-Salzsäure unter Lichtausschluß bei 20° C behandelt. Die Abbauzeiten wurden bis zu 350 Tagen ausgedehnt. In Parallelversuchen wurde unter gleichen Bedingungen mit n/10-Salzsäure gearbeitet, die pro Liter 2 g eines wirksamen Netzmittels (Igepon) enthielt. Durch den Netzmittelzusatz sollte das Eindringen des Hydrolysiermittels in die Fasern entgegen der hydrophobierenden Wirkung des Wachs- und Fettanteiles der Rohbaumwolle begünstigt werden.

Die Abb. 1 zeigt die Art des Hydrolysenverlaufes, gemessen an der Abnahme des viskosimetrisch bestimmten Durchschnittspolymerisationsgrades. Der vollausgezogene Kurvenzug zeigt den Abfall ohne Netzmittelzusatz, der gestrichelte die Hydrolyse unter Zugabe des Netzmittels. In beiden Fällen besteht der Kurvenverlauf aus zwei annähernd

---

* Gleichzeitig IV. Mitteilung, Beiträge zur Kenntnis von Faserzellulosen; III. Mitteilung, Österr. Chem. Ztg. **49**, 84 (1948).

[1] *G. V. Schulz* und *E. Husemann*, Z. physik. Chem. (B) **52**, 23 (1942); *E. Husemann* und *G. V. Schulz*, Z. physik. Chem. (B) **52**, 50 (1942).

[2] Siehe auch die Diskussion zum Thema „Unsolved Cellulose Problems", published in 1948 by the Technical Association of the Pulp and Paper Industry, New York.

[3] Die Untersuchungen wurden in den Jahren 1944 und 1945 bis zum Kriegsende durchgeführt und mußten dann abgebrochen werden. Sie wurden 1948 neuerlich aufgenommen und werden voraussichtlich erst 1950 abgeschlossen werden.

geradlinigen Ästen, deren Neigung zur Zeitachse stark unterschiedlich ist. Der Polymerisationsgrad fällt anfangs sehr rasch. Im Bereich von etwa DP 500 zeigt jedoch der weitere Abfall einen sanften Verlauf. Gleichzeitig erfolgt eine Vergleichmäßigung der Kettenlängen. Auffällig ist, daß der starke Abfall des Polymerisationsgrades zu Anfang der Hydrolyse vom Netzmittelzusatz beeinflußt wird, nicht jedoch der weitere Hydrolysenverlauf. In neueren Untersuchungen[2] des hydrolytischen Abbaues von Fasercellulosen wird zwischen amorphen und kristallinen Anteilen unterschieden, wobei erstere zufolge einer erhöhten Zugänglichkeit bevor-

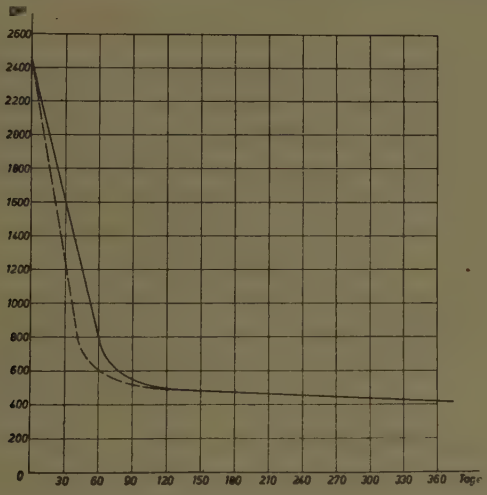


Abb. 1. Hydrolyse von Rohbaumwolle mit n/10-Salzsäure unter Lichtausschluß bei 20° C.

zugt angegriffen werden sollen. Verglichen mit den eigenen Befunden des stark unterschiedlichen Hydrolysenverlaufes in Bereichen über und unter DP 500, könnte dies so gedeutet werden, daß unter den leicht zugänglichen, amorphen Cellulosenanteilen, solche höheren Molekulargewichtes vorhanden sind.

In Ergänzung zu den Hydrolysenuntersuchungen wurden weiters die Änderungen der Textilwerte der Fasern geprüft. Mit fortschreitendem Hydrolysenverlauf zeigt sich eine starke Senkung der Trocken- und Naßfestigkeiten. Während im ersten Teil des Abbaues die Senkung annähernd gleichlaufend erfolgt, bleibt im weiteren Verlauf die Abnahme der Naßfestigkeit gegenüber jener der Trockenfestigkeit zurück, so daß schließlich die Werte der Naß- und Trockenfestigkeiten annähernd gleich werden. Auch zeigen die Dehnungswerte insoferne Unterschiede, als sich bei fortschreitender Hydrolyse die Trockendehnung nur wenig ändert, die Naßdehnung dagegen erheblich zunimmt.

Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Polystyrolen.[1]) (Vorläufige Mitteilung.)

Von J. W. Breitenbach und H. P. Frank.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 18. Okt. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 21. Okt. 1948.)

Unseren Viskositätsmessungen[2] an Polystyrolfraktionen in Toluol, Methyläthylketon und deren Gemischen mit Methanol haben wir die Gültigkeit der *Staudinger*-Gleichung

$$[\eta]_{\text{Tol}} = K \cdot \overline{P} \qquad (1)$$

in reinem Toluol zugrunde gelegt. Wir hielten uns dazu besonders durch die von *G. V. Schulz* und *E. Husemann*[3] veröffentlichten Messungen berechtigt, die für Polymerisate, die völlig den von uns verwendeten entsprachen (Fraktionen eines durch thermische Polymerisation bei 100° C erhaltenen Produkts), die zahlenmäßige Beziehung fanden

$$[\eta]_{\text{Tol}} = 0{,}53 \cdot 10^{-4} \cdot \overline{P}. \qquad (2)$$

Osmotische Messungen, die wir im Rahmen von thermodynamischen Untersuchungen ausführten,[4] ließen uns aber die Gültigkeit dieser Beziehung als zweifelhaft erscheinen. Wir haben daher osmotische Drucke von Fraktionen des 100°-Polymerisates bei 20,0° C in Methyläthylketon gemessen. In diesem Lösungsmittel ist die lineare Extrapolation der π/c-Werte auf die Konzentration $c = 0$, die zur Molekulargewichtsbestimmung notwendig ist, mit verhältnismäßig geringer Unsicherheit möglich. Die Neigung der π/c-Geraden entspricht in allen vier Fällen dem in unserer thermodynamischen Arbeit[4] für das System Polystyrol-Methyläthylketon angegebenen Wert, so daß wir uns hier auf die Angabe der $\lim_{c \to 0} \pi/c$-Werte beschränken. Tabelle 1 gibt die Ergebnisse wieder. (π ... Atm; c ... g/lit).

Tabelle 1.

$\lim_{c \to 0} \pi/c \cdot 10^3$	$\overline{P}$	$[\eta]$ in Toluol 20,0° C
0,130	1780	0,0845
0,077	3000	0,1135
0,040	5800	0,1705
0,022	10500	0,219

[1] Zugleich ein Nachtrag zu unserer unter 2 zitierten Arbeit.
[2] Mh. Chem. **77**, 206 (1947).
[3] Z. physik. Chem., Abt. B **36**, 184 (1937).
[4] Mh. Chem., im Druck.

Aus diesen Zahlen erhalten wir für die Abhängigkeit der Grundviskosität $[\eta]_{Tol}$ vom mittleren Polymerisationsgrad $\overline{P}$

$$[\eta]_{Tol} = 1{,}15 \cdot 10^{-3} \cdot \overline{P}^{0{,}57}. \quad (3)$$

Wir weisen darauf hin, daß dieser Gleichung keineswegs eine universelle Gültigkeit für Polystyrollösungen in Toluol zukommt, sondern daß sowohl die Werte des Exponenten als auch die des Faktors in charakteristischer Weise von den Polymerisationsbedingungen abhängen, wie bisher noch unveröffentlichte Versuche in Übereinstimmung mit Ergebnissen von *Alfrey, Bartovics* und *Mark*[5] ergaben.

Es hat also die *Staudinger*-Gleichung auch für die Grundviskosität in Toluollösungen keine Gültigkeit und die von *Schulz* und *Husemann* mitgeteilten Zahlen treffen für unsere Polymerisate nicht zu. Daher haben sämtliche in unserer ersten Arbeit angegebenen Zahlen für den Exponenten α nur die Bedeutung von relativen Werten, nämlich als das Verhältnis des α des betreffenden Systems zu dem α in Toluol.

In Tabelle 2 stellen wir die für die untersuchten Systeme gültigen α- und K'-Werte aus der Gleichung $[\eta] = K' \cdot \overline{P}^{\alpha}$ zusammen.

Tabelle 2. System Toluol-Methanol.

vol % Methanol	Molenbruch Methanol	α	$K' \cdot 10^3$
0	0	0,57	1,15
5	0,122	0,56	1,19
10	0,227	0,55	1,26
15	0,317	0,52	1,40
20	0,397	0,47	1,68
22	0,426	0,40	2,22
System Methyläthylketon-Methanol			
0	0	0,47	1,68
3	0,064	0,43	1,96
6	0,123	0,40	2,20
9	0,179	0,37	2,48
12	0,231	0,34	2,72

Wenn man die Anschauungen *W. Kuhns* hier als zutreffend ansieht, liegen die Polystyrolmolekel in allen Systemen als „undurchspülte Knäuel" vor. Allerdings liegen die α-Werte in den methanolreichen Systemen deutlich unterhalb der von *Kuhn* angegebenen Grenze.

Versuche zur Ermittlung der Grundviskositäts-Polymerisationsgradfunktion auch für Polystyrole, die unter anderen Polymerisationsbedingungen gewonnen wurden, sind im Gange. Wir werden über die Ergebnisse zur gegebenen Zeit berichten.

[5] J. Amer. chem. Soc. **65**, 2319 (1943).

Errata.

Nachtrag und Berichtigung zu der Arbeit von

E. Abel: Über den Mechanismus einiger „Jod"-Reaktionen, Mh. Chem. **79**, 178 (1948).

Infolge eines Versehens ist auf S. 180 obiger Arbeit der Mechanismus der Reaktion 4 nicht klar genug zum Ausdruck gekommen, jener der Reaktion 6 ist, wiewohl unmittelbar ersichtlich, entstellt wiedergegeben:

4. $\underline{HJO\,(JO') + H_2O_2 \rightarrow O_2.}$

$HJO \rightleftarrows J^{\cdot} + OH'$[21] $\qquad JO' \rightleftarrows J^{\cdot} + O''$ (s. Reaktion 10).

$J^{\cdot}$-Reaktionen wie ad 3.

6. $\underline{HJO\,(JO') + HJ \rightarrow J_2.}$

Vorgelagerte Gleichgewichte s. Reaktion 4.

Kinetik: Hydrolysegleichung in gegenläufiger Richtung.

Für S_4O_6 (Reaktion 7, letzte Zeile) lies S_4O_6'', für $[Ox'']$ (S. 181, Reaktion 9, letzte Zeile) lies $[OxH_2]$, für $J^{\cdot}$* (S. 182, Fußnote 21) lies $J^{\cdot}$.

Zu Reaktion 10, Teilreaktionen b und c, S. 182, sei als Fußnote ergänzt: Ob diese Reaktionen nicht ihrerseits über Stufen (J) verlaufen, bleibe dahingestellt.

In der Arbeit „Über binäre flüssige Mischungen II" von *H. Tschamler* [Mh. Chem. **79**, 223 (1948)] soll auf S. 226, 6. Zeile von unten statt $\frac{d\,\Delta T}{d\,T}$ richtig $\frac{d\,\Delta H}{d\,T}$ stehen.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Universitätsplatz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Sitzung erscheint (in Kommission beim Springer-Verlag, Wien I). Die Sitzungstage des laufenden Jahres sind auf dem Umschlag der Monatshefte abgedruckt. Für die während der Ferien einlaufenden Manuskripte ist die Vorsorge getroffen (Beschluß der Klasse vom 21. November 1946), daß sie von einem Mitglied der Kommission geprüft und in Druck gegeben werden, während die Vorlage in der ersten folgenden Klassensitzung nachträglich erfolgen kann, so daß in der Drucklegung geeigneter Manuskripte eine Verzögerung nicht eintritt.

6. Die Drucklegung erfolgt grundsätzlich in der Reihenfolge des Einlaufs, sofern die Korrekturen pünktlich erledigt werden.

7. Kurze Mitteilungen (Umfang bis zu 2 Druckseiten der Monatshefte), deren Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, können außerhalb der normalen Reihenfolge in das gerade im Druck befindliche Heft eingereiht werden. Für Einsendung, Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziffer 5.

8. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes durch die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

9. Die Verfasser erhalten vom Verlag eine Fahnenkorrektur. Mit den korrigierten Fahnen ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden, das bei der Akademie der Wissenschaften in Wien verwahrt wird. Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden.

10. Die Verfasser erhalten von ihrer Arbeit 75 Sonderdrucke unentgeltlich und können bis zu 125 Exemplare gegen angemessene Entschädigung vom Verlag beziehen, wenn diese bei Rücksendung der Fahnenkorrektur bestellt werden. Die Kosten hierfür sind im eigenen Interesse vorher beim Verlag zu erfragen.

11. Für die Sicherung oder Veröffentlichung solcher wissenschaftlicher Arbeiten, die für die „Monatshefte" aus äußeren Gründen nicht in Frage kommen, stehen noch folgende Einrichtungen der Akademie zur Verfügung:

a) Zur Sicherung von Prioritätsrechten nimmt die Akademie versiegelte Schreiben zwecks befristeter oder unbefristeter Hinterlegung entgegen.

b) Umfangreiche Arbeiten, auch solche von zusammenfassendem Charakter, Monographien o. ä. können der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse zur Veröffentlichung im Rahmen der hierfür vorgesehenen „Denkschriften der Österreichischen Akademie der Wissenschaften" vorgelegt werden. Diese Beiträge werden in Zukunft gesondert betitelt, gebunden und einzeln käuflich herausgegeben werden.

12. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Hoffmann-Ostenhof, O. und **Else Kriz.** Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica. X. Mitteilung: Studien über das Verhalten pflanzlicher Zellen gegenüber Chinonen 410

Hoffmann-Ostenhof, O. und **Elisabeth Putz.** Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica. XI. Mitteilung: Hemmwirkungen verschiedener Chinone auf einige Phosphomonoesterasen der Hefe 421

Galinovsky, F. und **H. Mulley.** Synthese des natürlichen Conhydrins.... 426

Schmid, H., F. Kubassa und **R. Herdy.** Kinetische Untersuchungen der Dimerisierung von Cyclopentadien..... 430

Zinke, A., G. Zigeuner, K. Hössinger und **G. Hoffmann.** Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen. XVIII., vorläufige Mitteilung: Über cyclische Mehrkernphenole 438

Cremer, E., und **R. Baldt.** Zur Frage der Abhängigkeit der Aktivität eines Katalysators von der Vorbehandlungstemperatur (Vorläufige Mitteilung) 439

Kleinert, Th. und **V. Mößmer.** Heterogener Celluloseabbau., I., vorläufige Mitteilung: Über den hydrolytischen Abbau 442

Breitenbach, J. W. und **H. P. Frank.** Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Polystyrolen. (Vorläufige Mitteilung)..... 444

ED IN STACKS

Mikrochemie

vereinigt mit

Mikrochimica Acta

Schriftleitung:

A. A. Benedetti-Pichler, New York · **F. Schneider,** New York

M. K. Zacherl, Wien

Im September 1948 erschien:

Band XXXIV, Erstes Heft

Mit 30 Textabbildungen. (Abgeschlossen am 15. August 1948)

In Österreich S 44.—, im Ausland sfr. 22.—, $ 5.10, £ 1/5/6

Inhaltsverzeichnis: **Larsen, Junius, Norman F. Witt and Charles F. Poe.** Optical Crystallographic Identification of some Amino Acids with 2-Nitroindandione-1,3 — **Kofler, A.** Zur Polymorphie organischer Verbindungen — **Fürst, K.** Ein mikroanalytischer Nachweis des Glycerins mit 2,7-Dioxynaphthalin — **Gorbach, G.** Anwendung von Mikromethoden auf dem Fettgebiet XII. Die Seifenanalyse — **Benedetti-Pichler, A. A.** Mikrogrammverfahren — **Beck, G.** Zur Biochemie des Scandiums und über eine Abscheidung als Phytat — **Lindner, Josef.** Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse XII. Über Wägungen und Waagen — **Buchbesprechungen** — **Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften**

Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen

III. Folge

Herausgegeben von **F. Machatschki,** Wien, und **H. Leitmeier,** Wien

Im Juni 1948 erschien:

Band 1, Heft 1

Mit 20 Textabbildungen. 99 Seiten. (Ausgegeben im Juni 1948)

In Österreich S 38.—, im Ausland sfr. 16.50, $ 3.80, 19 s

Inhaltsverzeichnis: **Zemann, J.** Formel und Strukturtyp des Pharmakosiderits — **Paulitsch, P.:** Zwei Hornblenden aus Metabasiten der Hochalm-Ankogelgruppe — **Machatschki, F.:** Welche Schlüsse sind aus der Existenz von Beryliumorthiten auf die Struktur der Epidote zu ziehen? — **Kofler, A.:** Über den Kristallisationsverlauf in unterkühlten Schmelzen organischer Stoffgemische — **Tertsch, H.:** Verwertungsmöglichkeiten des Schwingungsnetzes optisch zweiachsiger Kristalle bei orthoskopischen Untersuchungen — **Köhler, A.:** Erscheinungen an Feldspaten in ihrer Bedeutung für die Klärung der Gesteinsgenesis — **Kopetzky, Inge:** Chromhaltiger Chlorit („Kämmererit") von Kraubath — **Köhler, A.:** Max Haitinger zum Gedächtnis — **Literatur:** Neue Bücher — **Personalnachrichten** — **Mitteilungen der Wiener Mineralogischen Gesellschaft**

Auskunft über Erscheinungsweise, Bezugsmöglichkeiten usw. erteilt der Verlag

---

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria